FACULTÉ DE PHARMACIE — UNIVERSITE DE STRASBOURG

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 — N° 263

Etude Physico-Chimique DE LA TOURBE DE SPHAIGNE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Août 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Samy Ikladious EL-DABH
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. C. LAPP, Professeur, Président ; Mme S. LALLEMAND, agrégée ; M. G. DUBOIS, Professeur — Juges

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont Ferrand

1939.

FACULTÉ DE PHARMACIE UNIVERSITE DE STRASBOURG

ANNÉE SCOLAIRE 1939-1940 N° 263

Etude Physico-Chimique DE LA TOURBE DE SPHAIGNE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Août 1940
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Samy Ikladious EL-DABH
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. C. LAPP, Professeur, Président
Mme S. LALLEMAND, agrégée
M. G. DUBOIS, Professeur
} Juges

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✪, C. ❁
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✪.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ❁, ❁, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ❁.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✪, C. ❁	Bactériologie.
	LAVIALLE, ✻, I. ✪, ❁	Botanique
	VOLMAR, I. ✪	Chimie organique.
	GUILLAUME, ✻, ❁, I. ✪, ❁	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, ❁	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M.	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ❁.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	EISEMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ❁, I. ✪	Chimie pharmaceutique.
	Me LALLEMAND, ✪	Chimie et Physique.
	MEYER, ✪	Bactériologieet Parasitologie
	JÆGER	Histoire naturelle.

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR Ch. LAPP

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE TOXICOLOGIE
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE PHYSICO-CHIMIE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Expression de notre gratitude entière, admiration déférente et parfait dévouement.

AUX MEMBRES DE MON JURY :

MADAME LALLEMAND

AGRÉGÉE
CHEF DE TRAVAUX
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG
CHARGÉ DE COURS DE CRYPTOGAMIE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUBOIS

PROFESSEUR DE GÉOLOGIE ET PALÉONTOLOGIE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

Témoignage de mon respect
et de ma reconnaissance.

A MES MAITRES

DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Hommage de profonde gratitude.

A MON PERE

A MA MERE

Reconnaissance et affection filiales qui dépassent toutes nos paroles.

Je leur dédie ce travail.

A TOUTE MA FAMILLE

A MES AMIS

En gage de ma reconnaissance d'une amitié profonde et sincère.

AVANT - PROPOS

Le sujet du présent travail nous a été inspiré par M. le Professeur Ch. Lapp et a été exécuté sous sa direction dans le laboratoire de Chimie analytique de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg repliée à Clermont-Ferrand par suite des circonstances peu favorables provoquées par la guerre. Nous voudrions exprimer ici à notre professeur toute la gratitude profondément sentie et le remercier pour tout ce que nous avons pu apprendre auprès de lui pendant l'élaboration de ce travail et l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner. La bienveillance, la sollicitude et l'enthousiasme scientifique de notre Maître furent pour nous un exemple persuasif et un guide précieux.

Toute notre reconnaissance va à M. Dubois, Professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Strasbourg qui a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire avec son amabilité coutumière et dont nous avons mis largement à contribution la gentillesse et le savoir, et à Madame Lallemand qui ont accepté avec empressement de faire partie du Jury de notre thèse.

Nous nous en voudrions d'oublier Madame Dubois qui a su diriger avec grande compétence, en nous aidant de son soutien moral, l'étude botanique ; nous lui disons de grand cœur merci, et la prions de croire à notre affectueux attachement et à l'expression de notre dévouement le plus complet.

Nous remercions également Madame Darraud, Pharma-

cien, assistante de Chimie analytique pour l'enseignement et les conseils éclairés qu'elle nous a dispensés durant cette année, et Mademoiselle Fisher, assistante de Bactériologie auprès de laquelle nous avons toujours trouvé l'accueil le plus sympathique.

Nous adressons des remerciements tout particuliers à M. Joannès, Notaire à Besse, pour l'empressement aimable qu'il nous a témoigné en nous apportant les échantillons de tourbe que nous avons employés au cours de notre travail. Il nous a toujours montré la plus franche sympathie et nous tenons à lui exprimer ici notre reconnaissance.

Nous remercions aussi très sincèrement M. Gauthier, pour les conseils avisés qu'il eut l'amabilité de nous donner en s'intéressant à notre travail.

INTRODUCTION

La tourbe est une matière plus ou moins spongieuse, brune ou noire, produite par la transformation de plantes hydrophiles en l'absence de l'air et à une température assez basse.

1° La tourbe brune claire superficielle, est composée de végétaux qui ne sont pas encore bien transformés ; les différentes parties des plantes se reconnaissent encore bien ; cette tourbe est facilement inflammable quand elle est sèche, mais elle brûle vite sans dégager beaucoup de chaleur.

2° La tourbe brune, plus condensée, ne montre plus guère à l'œil nu les plantes dont elle est formée ; mais le microscope permet d'y retrouver les tissus constituants. elle fournit un bon combustible.

3° La tourbe brune noire compacte, en profondeur, est très enrichie en carbone et brûle bien. On y reconnaît avec peine au microscope les végétaux constituants ; car les tissus sont très altérés par la tourbification. La cassure des blocs secs est brillante et rappelle le lignite.

La valeur de la tourbe dépend non seulement d'ailleurs de la profondeur de la couche exploitée, mais aussi de la variété des végétaux qui l'ont composée.

Les Sphaignes en forment une part importante ; ce sont des Mousses à longues tiges couvertes de petites feuilles imbriquées, appliquées les unes contre les autres. Leur structure particulière permet la circulation de l'eau par capillarité.

Parmi les plantes contribuant le plus souvent à la formation de la tourbe et que nous sommes susceptibles de rencontrer, citons les Cypéracées, dont on retrouve les tissus avec cellules

renforcées, les Fougères représentées par leurs sporanges et leurs spores ; les Eriophorum, les Calluna.

Les arbres qui environnent la tourbière y abandonnent des tissus et du pollen que le vent y sème.

Quelquefois, la tourbe présente des impuretés ; mélange de sables ou de graviers arrachés du socle vers la base ; ou de vase soit en surface, soit en couches alternantes avec la tourbe. Elle perd de ce fait une grande partie de sa valeur.

Les tourbières ont fait l'objet de nombreuses études tant en France que dans les pays étrangers ; des analyses ont été faites pour calculer la teneur en charbon afin d'utiliser la tourbe comme combustible.

Les caractéristiques de la tourbe ont conduit à en rechercher différents usages.

On l'utilise, en particulier, comme engrais pour améliorer les terrains sableux ou calcaires. Sa mauvaise conductibilité de la chaleur a suscité de nombreux emplois : emballage de fruits, primeurs ; conservation de la glace ; protection des tuyaux contre la gelée ; enveloppement calorifugé pour tubes et chaudières ; matériaux isolant contre l'humidité pour la construction.

Les fibres de tourbe ont été utilisées pour la fabrication de matières textiles, de papier et de carton. Son pouvoir absorbant et désodorisant a trouvé les applications suivantes : litière pour chevaux et bétail ; à l'état pulvérisé, désinfectant pour fosse d'aisance, dans les localités où existent ni adduction d'eau potable, ni installation d'égouts ; semelles intérieures de chaussures, ouate, pansements, bandages de mousse de sphaigne, etc...

Nous nous proposons de chercher si l'emploi de la tourbe pour l'usage pharmaceutique paraît justifié par nos analyses. Dans ce but, nous soumettrons nos échantillons de tourbe à trois séries d'études :

1° Au point de vue botanique.

2° Au point de vue chimique.

3° Au point de vue bactériologique.

Notre travail portera sur des échantillons provenant d'une tourbière située à l'Eglise de Notre-Dame d'Entraigues, à 20 km de Besse-en-Chandesse.

La tourbe avait été extraite en juin 1939, était restée exposée à l'air et au soleil de juin à septembre, puis avait été entreposée dans un grenier clos de septembre à décembre.

Des tourbières d'Auvergne très voisines ont été déjà étudiées au point de vue botanique pour leur flore fossile ; mais à notre connaissance, il n'en a pas été fait d'analyses chimiques.

La totalité des échantillons que nous avons reçus, grâce à l'obligeance de Monsieur JOANNES, notaire à Besse, formait un total d'environ 50 kgs ; nous les avons divisés selon ses indications en plusieurs catégories selon la profondeur de la couche d'où ils provenaient. Nous avions ainsi des échantillons extraits à 0 m. 20, 0 m. 40, 0 m. 75, 1 m., 1 m. 50, 2 m. 50, 4 m.

Leurs aspects sont très différents et tout à fait conformes à ce que l'on sait par ailleurs des produits des tourbières de sphaignes.

PREMIERE PARTIE

ÉTUDE BOTANIQUE

Dans cette première partie, nous étudierons, au point de vue botanique, les échantillons de tourbe provenant des diverses profondeurs.

On sait qu'il suffit d'examiner une tourbe à la loupe ou même à l'œil nu, pour y reconnaître des restes figurés de végétaux (et parfois aussi d'animaux).

Les restes végétaux qui ont contribué à la formation tourbeuse sont plus ou moins déchiquetés ou macérés. On trouve dans la tourbe tous les intermédiaires entre les troncs d'arbres entiers et les plus petits fragments de bois, écorces, graines, fruits secs ou parties dures des fruits charnus, feuilles, tiges, radicelles (notamment des Graminées et Cypéracées), Sphaignes, Mousses.

Au microscope, on distingue de nombreux éléments figurés ayant échappé à la tourbification totale, soit après simple dilacération de la tourbe sous l'eau, soit après éclaircissement par divers caustiques susceptibles de détruire la matière humique acide de la tourbe : oxydants ou bases.

CHAPITRE Ier

TECHNIQUE DE LA MÉTHODE

De nombreux botanistes et géologues ont étudié les restes végétaux microscopiques des tourbes par l'un ou l'autre des procédés ; rappelons seulement les études de B. Renault (29), Ch. Bertrand (3), J. Fruh et C. Schoter (16).

Plus récemment, L. Von Post (27) et G. Erdtman (12), ont mis au point une méthode très particulière d'étude micropaléobotanique des tourbes : c'est leur *analyse pollinique* ou établissement des pourcentages des divers pollens d'arbres qui y sont conservés. Les diagrammes groupant les résultats des analyses permettent de se rendre compte approximativement des modifications de la composition des forêts avoisinant les tourbières. Comme ces modifications sont en rapport avec des variations climatiques et que celles-ci furent générales à une grande partie de l'Europe, tout au moins depuis la fin de l'époque glaciaire, cela permet d'établir des synchronisations de niveaux stratigraphiques dans les tourbières étudiées. Comme d'autre part, les âges absolus de certains dépôts post-glaciaires de Scandinavie et de Finlande ont pu être établis, grâce à des travaux géologiques fort précis, effectués en ces contrées, il est possible, par comparaisons stratigraphiques successives, de dater approximativement en années, l'ancienneté des lits de tourbe caractérisés polliniquement. Ce serait sortir du cadre du présent mémoire de faire l'étude détaillée de ces méthodes géologiques qui sont hors de notre propre compétence et dont nous ne pouvons ici qu'utiliser les résultats. On trouvera la présentation de ces détails et les conclusions que nous avons pu utiliser, dans plusieurs exposés de divers

auteurs spécialistes de ces questions, notamment G. Dubois (9 à 11), J. Gourc (17), P. Hatt (21), auteurs auxquels nous nous sommes reportés.

Pour étudier la tourbe au microscope, nous avons employé la méthode de l'attaque potassique qui donne les meilleurs et les plus rapides résultats d'ensemble : d'abord cuire la tourbe dans la potasse caustique au 1/10e pour détruire les acides humiques qui nous empêchent de voir nettement les éléments figurés, puis monter les préparations dans la glycérine.

Nous avons examiné les lames avec le microscope à oculaire (X 10) et objectif 4 (X 16) et 5 (X 30).

Nous allons donner les caractéristiques botaniques des échantillons en les étudiant successivement du plus superficiel (0 m. 20 de profondeur) au plus profond (4 m.).

A l'examen général des restes des végétaux histologiquement conservés et encore reconnaissables, il a été joint pour chaque échantillon l'analyse pollinique effectuée avec le concours de Mme Dubois.

Les résultats de ces analyses sont portés dans le tableau (p. 20) et dans le diagramme pollinique (p. 21).

Ce diagramme est établi en portant en coordonnées d'une part, la profondeur des échantillons étudiés, d'autre part, les pourcentages de pollen comptés pour chaque espèce d'arbre reconnue. Selon la méthode adoptée par les pollenanalystes, il est constitué, en vue de la présentation du diagramme, une association forestière dite *Chênaie mixte*, composée de la somme : Chêne *(Quercus)* et Tilleul *(Tilia)* (1). D'autre part, le pollen de Coudrier ou Noisetier *(Corylus)*, arbuste distinct des arbres de futaie, est compté à part dans l'établissement des pourcentages (2).

---

(1) En principe, la Chênaie mixte comporte le Chêne, le Tilleul et l'Orme. Mais dans nos examens nous n'avons pas rencontré ce dernier.

(2) En conséquence, le chiffre de pourcentage pollinique du Coudrier est établi par rapport à l'ensemble des pollens des arbres de futaie autres que lui-même.

Au contraire, les pollens de Coudrier sont comptés avec ceux d'arbres de futaie, en vue de l'établissement de la fréquence pollinique.

CHAPITRE II

DÉTAIL DES EXPÉRIENCES

Pour chaque échantillon, nous donnerons la fréquence pollinique par gramme, c'est-à-dire, le nombre de pollens présenté dans environ un gramme de tourbe sèche, selon le mode opératoire employé par G. Dubois et Mme Dubois, basé sur l'examen microscopique direct d'environ 2 mgr. de tourbe sèche. Il ne faut pas attribuer au nombre obtenu une valeur qu'il ne saurait présenter ; mais il a le mérite de nous donner une idée générale approximative de la plus ou moins grande abondance d'éléments cutinisés dans la matière tourbeuse.

Les résultats obtenus ici ont pu être comparés avec des résultats d'analyses polliniques pratiquées en différentes régions de France par G. Dubois et Mme Dubois (11) et plus particulièrement en Auvergne, dans la région de Besse, par Denis (7), Erdtmann et Firhas (14), et plus récemment par Lemée (23).

1er *Echantillon.* — Tourbe de 0 m. 20 de profondeur.

Aspect macroscopique.

La tourbe présente une teinte jaune verdâtre : elle est peu dense et de texture lâche ; on y voit nettement à l'œil nu les tiges et les racines.

Examen microscopique.

Tissus. — Nous avons observé de nombreux fragments de feuilles de *Sphagnum* (Sphaigne), bien reconnaissables à la forme spéciale de leurs cellules ; des lambeaux d'épidermes d'une Cypéracée commune dans les tourbières : *Eriophorum* (Linaigrette).

Pollens. — Les arbres dont nous avons le plus souvent observé les pollens sont *Abies* (Sapin) et *Fagus* (Hêtre). D'autres essences forestières sont beaucoup plus rares : *Quercus* (Chêne), *Alnus* (Aulne), *Pinus* (Pin), *Corylus* (Coudrier), *Tilia* (Tilleul).

Une Ericacée, *Calluna*, est aussi représentée par son pollen typique en tétrade.

Animaux. — Nous avons trouvé de nombreuses coques de deux espèces différentes de Rhizopodes, que nous avons rapporté à *Hyalosphenia* et à *Amphitrema flavum*.

Fréquence pollinique = 201.500.

Résumé de l'examen botanique : tourbe riche en matières cellulosiques. assez riche en cutines.

2e *Echantillon.* — Tourbe de 0 m. 40 de profondeur.

Aspect macroscopique.

La tourbe présente une teinte un peu plus foncée que la précédente, mais les éléments en restent peu serrés ; elle est constituée par une sorte de feutrage formé par des plantes entières de *Sphagnum*, des tiges portant de nombreuses feuilles. Ces mousses sont en très bon état de conservation.

Examen microscopique.

Tissus. — L'examen au microscope confirme l'examen à l'œil nu. Cette tourbe contient en majeure partie des feuilles entières de *Sphagnum*. On y observe aussi, mais à l'état de rareté, des tissus de bois de Conifères avec des aréoles et des épidermes d'*Eriophorum*.

Pollen. — Le pollen d'Abies est de beaucoup le plus fréquent, les autres arbres sont les mêmes qu'au niveau précédent : *Quercus*, *Tilia*, *Fagus*, *Pinus*, *Corylus* ; *Calluna* y est aussi fréquent.

Spores. — Elles appartiennent au genre *Sphagnum* et sont relativement peu nombreuses.

Fréquence pollinique = 100.000

Résumé de l'examen botanique : tourbe très riche en matières cellulosiques, teneur moindre en cutines.

3e *Echantillon.* — Tourbe de 0 m. 75 de profondeur.

Aspect macroscopique.

Au fur et à mesure que la profondeur augmente, la couleur des échantillons de tourbe se fonce et la texture devient plus serrée.

Examen microscopique.

Tissus. — Ils sont représentés par des tissus de *Cypéracées*, des épidermes d'*Eriophorum*, et de nombreuses insertions de radicelles.

Des Fougères existaient à ce niveau car nous avons observé des fragments de sporanges avec des spores réniformes.

Pollens. — Le Sapin et le Hêtre sont prédominants. Les autres arbres : Chêne, Tilleul, Pin, Coudrier, sont très rares. Le Bouleau : *Betula* est également représenté.

Fréquence pollinique = 254.000.

Résumé de l'examen botanique : tourbe riche en matières cutinisées, par suite de la grande abondance des pollens conservés.

4e *Echantillon.* — Tourbe de 1 m. de profondeur.

Aspect macroscopique.

L'échantillon a une apparence homogène et laisse voir à l'œil un réseau de plantes entières de *Sphagnum* très bien conservées.

Examen microscopique.

Tissus. — Les préparations sont un enchevêtrement de feuilles entières de *Sphagnum*.

Pollens. — Les pollens d'arbres sont plus rares. *Abies* et *Fagus* se partagent encore la plus grande partie du spectre pollinique ; les autres essences *Quercus*, *Pinus*, *Betula*, *Corylus*, n'existent qu'en petit nombre.

Spores. — Les spores de *Sphagnum* y sont fréquentes.

Fréquence pollinique = 54.000.

Résumé de l'examen botanique : tourbe particulièrement riche en matières cellulosiques.

5e *Echantillon.* — Tourbe de 1 m. 50 de profondeur.

Aspect macroscopique.

La tourbe plus foncée et plus dense résiste davantage à l'attaque potassique. Sa cuisson donne un produit d'un brun plus prononcé.

Examen microscopique.

Tissus. — Les Sphaignes sont encore présentes mais à l'état de lambeaux, rarement entières, souvent déchiquetées et en mauvais état. Nous avons aussi observé des fragments d'épidermes de Monocotylédones sans pouvoir préciser quel genre.

Pollens. — Le spectre pollinique est le même qu'au niveau précédent avec des pourcentages très voisins.

Spores. — Nous avons trouvé des spores de Sphaignes et de Fougères en petite quantité.

Animal. — A signaler un tégumen chitineux d'un animal indéterminé.

Fréquence pollinique = 83.000.

Résumé de l'examen botanique : tourbe renfermant en proportions analogues des produits cellulosiques et des exines cutinisées.

6e *Echantillon.* — Tourbe de 2 a 3 mètres de profondeur.

Aspect macroscopique.

La tourbe serrée est dense et de couleur brun foncé, son attaque par la potasse à 10% est plus longue et plus difficile.

Examen microscopique.

Tissus. — Nous n'observons plus du tout à ce niveau des tissus de *Sphagnum* ; seules quelques spores de Sphaignes subsistent encore.

De nombreux fragments de tissus de Cypéracées se montrent très déchirés.

Pollens. — Le Sapin est nettement dominant au détriment du Hêtre qui a diminué. Les autres arbres Chêne, Pin, Bouleau et Coudrier restent toujours en faible proportion.

Spores. — Aux spores de Sphaignes se joignent quelques spores de Fougères.

Fréquence pollinique = 108.000.

Résumé de l'examen botanique : les tissus plus tourbifiés laissent en profondeur une teneur moindre en matières cellulosiques et en cutines.

7e *Echantillon.* — Tourbe de 4 mètres de profondeur.

Aspect macroscopique.

Tourbe brun noir et dense comme la précédente.

Examen microscopique.

Tissus. — Les Tissus de Cypéracées parmi lesquels des épidermes d'*Eriophorum.*

Pollens. — Toutes les espèces forestières que nous avons vues précédemment sont représentées ici en proportions sensiblement égales.

Nous y trouverons : *Quercus, Tilia, Alnus, Fagus, Pinus, Abies, Betula, Corylus.*

Fréquence pollinique = 88.000.

Résumé de l'examen botanique : la tourbe s'appauvrit encore en matières cellulosiques et en cutines.

Résultats

Les échantillons de tourbe que nous venons de décrire, montrent que la tourbière constituée en profondeur par des Cypéracées, a été remplacée par une tourbière de Sphaignes à éléments d'abord très altérés, puis à plantes peu humifiées.

L'analyse pollinique des niveaux successifs traduit l'histoire forestière générale suivante :

A 4 mètres, un ensemble forestier très mélangé comportant Hêtre, Chênaie mixte, Sapin, Pin, Bouleau, Aulne ; en outre, Coudrier assez peu abondant.

Nous manquons de documents précis pour cette histoire entre 1 m. 50 et 4 mètres ; nous n'avons pu, en effet, étudier qu'un seul échantillon étiqueté entre 2 et 3 mètres sans autre précision. On peut, cependant, y relever un maximum de Sapin, alors que les autres essences ont une fréquence réduite ou sont même absentes *(Alnus)*. Nous pouvons donc en conclure qu'il s'agit d'une phase de Sapin dominant, très analogue à celle du niveau de 2 m. 75 dans la tourbière de Morthe d'Egliseneuve, étudiée par Lemée.

Au niveau de 1 m. 50 et plus haut, nous reconnaissons la phase Hêtre-Sapin avec le Hêtre dominant de 1 m. 75 à 0 m. 20.

Cette histoire forestière se déroule toute entière à la période postglaciaire, soit au point de vue humain : fin du Paléolithique, Néolithique, Age des métaux et Temps actuels. Il est possible de préciser encore quelques-unes de ses phases en les mettant en parallèle avec celles des temps postglaciaires établies en Scandinavie et généralisées à une grande partie de l'Europe, y compris la France, ainsi qu'il a été indiqué plus haut.

Cette histoire postglaciaire se résume dans les traits principaux suivants ; après diverses oscillations climatiques de caractères *arctique* et *subarctique*, consécutives au retrait des glaciers quaternaires, le réchauffement devient plus net, avec les périodes nommées *préboréale* (sèche et froide), puis *boréale* (sèche, assez chaude), vers la fin du Paléolithique.

Ce réchauffement s'accentua encore avec la période dite *atlantique* (humide et chaude), marquant, selon G. Dubois,

l'optimum de température post-glaciaire et correspondant au Néolithique.

Une période *subboréale*, sèche et encore assez chaude, lui succéda (fin du Néolithique-Bronze), puis une période *subatlantique* froide et relativement humide (Age des métaux à nos jours).

Voyons comment les données obtenues par les analyses polliniques de nos échantillons cadrent avec cette histoire générale.

La phase forestière du niveau de 4 mètres (Hêtre-Chênaie mixte), correspond à la période atlantique chaude et humide, c'est-à-dire sensiblement avec les temps Néolithiques, soit environ à l'an 5000 avant J.-C. La tourbe formée à ce niveau est donc actuellement âgée approximativement de 7000 ans.

Le niveau maximum de Sapin observé pourrait, sans doute, appartenir à la fin de la même période atlantique, de très peu plus froide que la précédente, à peu près vers 4000, soit 6000 ans d'ancienneté.

Les niveaux à Hêtre-Sapin appartiennent aux périodes subboréale et subatlantique, époques du Bronze et du Fer, puis Temps historiques.

Le niveau de 1 m. 50 pourrait dater de l'année 2000 environ (soit 4000 ans d'ancienneté).

Pourcentages polliniques des espèces forestières et fréquence pollinique

Profondeur en m.	Quercus %	Tilia %	Alnus %	Fagus %	Betula %	Pinus %	Abies %	Corylus % (1)	Fréquence gram.
0.20	2	0.25	3	42		4	47	6	201500
0.40	4	4		16		4	72	2	100000
0.75	4	0.50		42	0.50	3	50	5	254500
1 m.	5			43	4	7	41	6	54000
1.50	4			46	2	3	45	10	83000
2 à 3	9		5	20	5	5	61	8	108000
4 m.	15	11		29	8	11	21	17	88000

1) par rapport à l'ensemble des autres arbres.

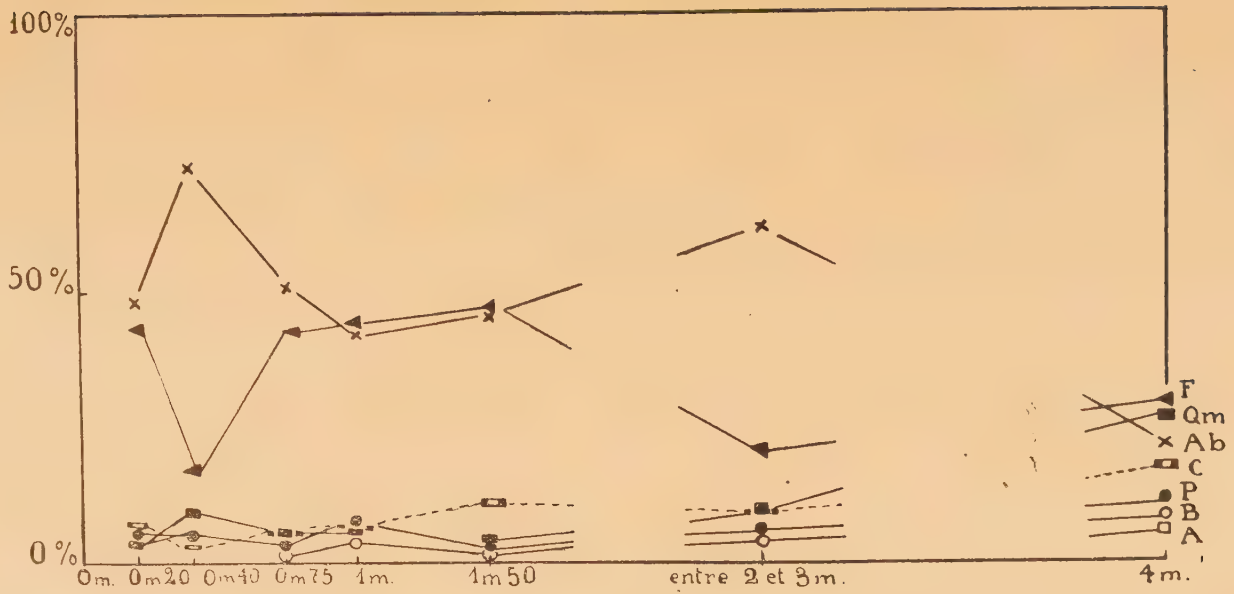


Diagramme pollinique de la tourbière de l'Eglise Notre-Dame d'Entraigues.
Pollens : F, *Fagus* ; Qm, Chênaie mixte (— *Quercus* — *Tilia*) ; Ab, *Abies* ; P, *Pinus* ; B, *Betula* ; *A*, *Alnus*. — Pollens comptés séparément : C, *Corylus*.

Fig. 1

DEUXIEME PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR LA TOURBE

CHAPITRE Ier

D'après Bielawski (2), la tourbe contient des débris des végétaux constitutifs et elle a la propriété de retenir fortement l'eau. Sa densité moyenne est celle de l'eau.

La tourbe contient 55% de carbone environ. Quand on distille la tourbe elle donne à peu près 25% de goudron et 15% d'acide pyroligneux libre ou combiné à l'ammoniaque. En brûlant la tourbe dégage une odeur piquante surtout si elle n'est pas sèche et laisse comme résidu une braise légère.

Ce combustible tient le milieu entre le régne minéral et le règne organique. Il existe plusieurs variétés de tourbes. Toutes ces variétés peuvent être néanmoins classées dans trois grandes catégories.

La tourbe verte : jeune et superficielle, formée de végétaux incomplètement transformés. Elle est fibreuse, légère, spongieuse, s'enflamme quand elle est sèche et brûle sans dégager beaucoup de chaleur. C'est une tourbe où les tiges et les racines des plantes se discernent très bien.

La tourbe mûre feuilletée, de couleur rouge brun et même noirâtre, elle fournit un bon combustible.

La tourbe pisciforme, compacte noire, elle forme les couches les plus profondes et les plus anciennes. Cette tourbe grasse et lourde a un reflet métallique et brillant. En séchant, elle devient très dure et à sa surface, prend l'éclat de la cire.

Comme nous le savons, les matières constitutives de tourbe sont, en particulier les Sphaignes et les mousses.

Pour se transformer en tourbe, les mousses perdent 25% d'hydrogène et 35% d'oxygène. Les parties inférieures d'une tourbière donnent la meilleure qualité de tourbe. Les conditions physiques du pays déterminent la rapidité de la formation de la tourbe. En Auvergne, par exemple, des excavations de 1 m. de profondeur se seraient renfermées dans l'espace de 30 à 40 ans. Dans le Jura on estime que l'accroissement de la tourbe est compris entre 0 m. 60 et 1 m. 20 dans le même laps de temps. En somme, il est difficile de tirer une conclusion au sujet de la rapidité très variable des formations tourbeuses.

Composition de la Tourbe

La composition de la tourbe pure est analogue à celle du Lignite. Sa formule est voisine de $C^{40}H^{24}O^{18}$.

Dans les bonnes tourbes de carrière, l'analyse donne 25 à 35% de charbon pur, 60% de matières volatiles, 15 à 25% de cendres et matières terreuses. Quand on la distille, la tourbe donne les mêmes produits que le bois : gaz combustibles, vapeurs, acides, huiles et toujours de l'ammoniaque. Elle donne alors un charbon dans lequel on trouve 50 à 67% de C, 5 à 15% de SH^2, 2 à 3% N^2, 2 à 14% de cendres.

Nous avons emprunté à l'ouvrage de Lesqueureux les analyses suivantes de plusieurs espèces de tourbes et de leurs cendres :

Tourbe noire.

Quartz	110
Silice	200
Alumine	185
Magnésie	59
Carbonate de chaux	133
Oxyde de fer	124
Oxyde de manganèse	1
Gypse	123
Phosphate de chaux	15
Muriate de soude	48
Perte	11
Total	1009

Tourbe découverte.

Quartz	201
Silice	110
Alumine	97
Oxyde de fer	190
Chaux	190
Magnésie	86
Oxyde de manganèse	35
Gypse	102
Chlorure de sodium	10
Sulfate de soude	12
Phosphate de chaux	16
TOTAL	1049

Tourbe du Comté de Mansfield, distillée par Klaporth.

1° Produits solides 40.50	Charbon	20
	Sulfate de chaux	2.50
	Peroxyde de fer	1
	Alumine	0.50
	Chaux	4
	Sable siliceux	12.50
2° Produits liquides	Eau chargée d'acide pyroligneux.	12
	Huile empyreumatique cristallisable	30
3° Produits gazeux 17.50	Acide carbonique	5
	Oxyde de carbone et carbures d'hydrogène	12.50

Tourbe compacte de Dunsnig par Stechtorf.

Ulmine	276
Cire	62
Résine	48
Bitume	90
Charbon terreux	452
Eau	54
Muriate de chaux	0.15
Sulfate de chaux	2.80
Silice et sable	7.20
Alumine	0.80
Carbonate de chaux	4.40
Fer et Phosphore	2.65
TOTAL	1000

Tourbe étudiée par Baggertof.

Ulmine	104
Cire	2.50
Résine	4.25
Bitume	22
Charbon terreux	446
Eau	21
Muriate de chaux	»
Sulfate de chaux	48.75
Silice et sable	22
Alumine	96
Carbonate de chaux	16
Fer	66
Quartz	142
TOTAL	1000

En général, la proportion des parties combustibles de la tourbe varie suivant sa composition. C'est un mélange peu défini d'un grand nombre de corps composés dont la nature est peu certaine. On leur donne le nom d'ulmine et de géine : c'est-à-dire des matières résineuses etbitumineuses des acides créniques, apocréniques, ulmique, humique, géique, en combinaison avec de la chaux, Mg, Fe, Mn et formant des ulmates et des humates, etc..., de ces bases.

CHAPITRE II

ÉTUDES RÉCENTES

Depuis ces études, déjà anciennes, l'ouvrage de Bielawski datant de 1892, de nombreux travaux ont vu le jour, soit qu'ils aient été consacrés à la recherche ou l'identification des acides humiques au point de vue de leur structure, soit qu'ils aient eu pour objet des applications pratiques concernant le chauffage, l'agriculture, l'isolement thermique, etc...

Nous laissons délibérément de côté tout ce qui touche au pouvoir calorifique, produit de distillation, etc..., estimant que ceci n'a rien à voir avec le côté physico-chimique de la question qui seul nous intéresse ici.

Voici le résumé de documents plus récents tirés de l'ouvrage de Maillard (1913), sur la production des matières humiques (25).

Les matières ulmiques proviennent du genre botanique Ulmus (Orme). Ce sont des produits d'exsudation de couleur brun noirâtre. L'ulmine peut dériver aussi des écorces de pin, de chêne, de marronnier d'Inde et de quinquina, mais en réalité ces substances sont assez différentes et quelques-unes dérivent des Ulmus.

Braconnot trouve l'ulmine dans les racines creuses d'un vieil arbre et aussi dans *la Tourbe* en grande quantité ; de même dans une lignite.

Elle a la propriété d'être soluble dans les alcalis et précipitable par les acides sous forme de flocons brun noirâtres.

Cependant, dans ce même mémoire, Braconnot annonce la

production synthétique de l'ulmine par l'action ménagée de la potasse caustique sur la substance ligneuse ou sciure de bois. On opère dans un creuset de fer ou d'argent, avec les matières premières à poids égaux, on a une solution brun foncé d'où les acides précipitent abondamment l'ulmine artificielle.

Polydore Boullay admet les transformations d'une foule de matières végétales en ulmine sous des influences très variées, par exemple la présence de la terre végétale, le fumier, *la tourbe.*

L'ulmine est un engrais de première importance, c'est le plus estimé. C'est à l'ulmine présente dans la tourbe que la Hollande doit sa fertilité. Comme elle a un caractère acide, Boullay change son nom en *acide ulmique.* Il a constaté que sous l'influence ménagée des alcalis chauds forment de l'acide ulmique, de même l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique sur les matières végétales : bois, amidon, sucre de canne.

L'acide chlorhydrique dilué sur le saccharose, à une douce chaleur, donne une proportion notable d'acide ulmique.

Boullay a eu le grand mérite d'écarter de l'acide ulmique une foule de produits résultant de l'action de l'air sur des corps.

On désignait déjà sous le nom de substance ulmique les matières brunes contenues dans les terreaux, les tourbes que Braconnot identifiait à l'ulmine de l'orme et J.-J. Berzélus préférait donner à ces substances terreuses le nom de « Geïne ».

Nous verrons plus loin la distinction entre les matériaux de l'hu- mus naturel et les produits résultants de l'altération de sucres par les acides ou les alcalis : produits qui feront seuls l'objet du présent paragraphe.

La formation des matières « brun noirâtre » par l'action des acides ou des alcalis sur les sucres et les polysaccharides a fait l'objet, il y a trois quarts de siècle, d'une série de travaux non seulement de Braconnot et de Boullay, mais aussi de J. Malaguti, J. Liebig, Chevreuil, E. Péligot, Stun, G.-J. Muller, etc..., dont l'intérêt est d'ordre purement historique (F. Maillard).

Les conceptions les plus connues sont celles de Mulder et on se contente en attendant let chimistes désireux d'attaquer ces problèmes difficiles et confus.

D'après cet auteur, l'ébullition prolongée des sucres avec les acides étendus fait perdre de l'eau à la molécule qui se transforme en acide glucide, acide formique et matières fortement colorées en brun noirâtre au nombre de 4.

Deux de ces produits ont été formés sans intervention d'oxygène extérieur ; bien qu'ayant perdu de l'eau, ils ont perdu relativement moins d'hydrogène que d'oxygène et renferment maintenant plus d'hydrogène qu'il n'en faudrait, pour faire de l'eau : les deux produits sont bruns :

L'acide ulmique : $C^{40}H^{28}O^{12}$ soluble dans les alcalis.

L'ulmine $C^{40}H^{32}O^{14}$ insoluble dans les alcalis.

Dans les deux autres produits l'oxygène est intervenu pour brûler cet excès d'hydrogène et les substances renferment maintenant H et O dans les mêmes proportions que dans l'eau. Ce sont les substances noires.

L'acide humique $C^{40}H^{24}O^{12}$ soluble dans les alcalis et l'humine $C^{40}H^{30}O^{14}$ insoluble dans ces réactifs. Quand on chauffe l'acide humique avec les acides forts, on a l'humine.

La matière organique du sol pourrait se transformer en acide aminé par hydrolyse.

Les chimistes américains S.L. Jodidi et Ch. S. Robinson ont constaté d'après l'épuisement prolongé par HCl ou SO^4H^2 à 25% que les liquides d'épuisement contiennent toute une série d'acides mono aminés, comme la leucice, isoleucine, histiline et acide aspartique et de même des acides diaminés comme la lysine, l'arginine.

Ces auteurs croient que ces acides sont dans la tourbe à l'état de combinaison comme à l'état libre et qu'ils font partie de la molécule même des matières humiques.

La tourbe est depuis longtemps employée à fournir des matières humiques. Aussi les lignites quand on les fait bouillir dans la potasse donnent la solution extraite offrant la composition :

C = 63,31%
H = 4,35%
N = 0,68%

D'après les travaux de F. Hoppe Seyer, cette composition fournit par fusion potassique un acide qu'on appelle acide hématomélanique.

D'après F. Fischer et R. Wagner, nous trouvons que l'azote vraie contenu dans la tourbe du Hartz a comme teneur 0,77% ; d' après les travaux de Wibsky, 2% dans la tourbe de Bade ; d'après Peterson, 2,88% en calculant sur la matière organique.

D'autre part, on croit que l'azote joue un rôle très important comme protecteur ou conservateur vis à vis de la matière carbonée, sans laquelle elle aurait été détruite très rapidement par oxydation ou par d'autre méthode de destruction, c'est ainsi que l'azote demeure toujours dans les dépôts même lorsque la partie carbonée de la matière subit une désagrégation lente.

Detmer a essayé de comparer la teneur en C,H,O,N et les cendres de différents échantillons de tourbe suivant la profondeur. Il a trouvé les proportions suivantes :

	C	H	O	N	Cendres
Tourbe de surface	57.75	5.43	36.06	0.8	2.72
Tourbe 2 m. 50.....	72.02	5.21	30.67	2.10	7.42
Tourbe 4 m. 60.....	64.07	5.01	26.87	4.85	9.16

Cette comparaison nous donne une idée de ce fait que la teneur en azote s'accroît relativement à la disparition du carbone.

A. de Lapparent dit que la tourbe est composée de débris plus ou moins altérés, mais encore visiblement organisés, ce qui donne une matière amorphe qui contient une substance de nom humique ou ulmique qui joue le rôle du ciment de cette masse et qui se forme d'après une évolution graduelle de la matière végétale. Dans ce cas, il convient de dire que cette substance est la seule qui ait résisté pendant l'oxydation, tandis que les autres ont subit différentes transformations.

On peut bien s'assurer de ce dernier résultat en analysant la sphaigne vivante et la tourbe de sphaigne.

	C	H	O	N
Sphaigne. . . .	49.88	6.54	42.42	1.16
Tourbe.	59.50	5.50	33.00	2.00

En exprimant ce résultat en composition centésimale,

on trouve :

Sphaigne.	$C^{50,77}$	$H^{78,92}$	$O^{31.75}$	N
Tourbe.	$C^{34,77}$	$H^{38,50}$	$O^{14,44}$	N
Différence :	$C^{15,40}$	$H^{40,42}$	$O^{17,37}$	

Donc la différence résulte des matières disparues en transformation en tourbe et, pour chaque atome de l'azote conservé, la formule est $C^{16}H^{44}O^{18}$ ou $C^{15}H^{40}O^{17}$, ce qui peut s'écrire encore $(C^{16} + H^{15} + 18\ H^2O)$ ou $(C^{15} + H^6 + 17\ H^2O)$, outre une certaine quantité de carbone et d'hydrogène, la matière a donc subi un phénomène de déshydratation.

D'après ces expériences, qui montrent l'influence puissante des corps azotés sur l'humification et la déshydratation de la matière tourbeuse, on peut constater, en outre, que les deux facteurs physiques importants pour la transformation des plantes en tourbe sont la température et la pression.

D'autre part, on conçoit mal la transformation indéfinie par des bactéries, car on sait bien que la tourbe est une matière antiseptique dans laquelle ces bactéries ne peuvent pas se développer ; cette fermentation, due à celles-ci, doit s'arrêter à un moment déterminé car l'acide ulmique est toxique pour ces organismees tla tourbe en renferme une quantité assez élevée.

A. Kossel et F. Kulseber sont arrivés dans leur recherche sur les albuminoïdes au moyen d'hydrolyse sulfurique à déterminer la proportion d'azote entrée dans la constitution de la matière brune.

Certaines espèces de ces matières se précipitent en flocons avec tous les liquides d'hydrolyse, le précipité est brun foncé.

On ajoute dans ce liquide l'eau de baryte jusqu'à saturation de SO^4H^2, le précipité SO^4 Ba entraîne une partie des produits bruns. Si on dose l'azote avant et après le précipité barytique, on connaît la quantité d'azote entraîné sous forme de matières humiques par le précipité de SO^4Ba.

Dans un travail considérable et assez récent, Maillard a montré qu'une déshydratation est produite par l'échauffement d'acides aminés en présence de la glycérine à des températures de l'ordre de 150° à 300°. Il se produit des bases condensées.

Les sucres en présence des acides aminés produisent des matières humiques : exemple glucose et glycocolle dès 40°. Il se dégage du gaz carbonique. MAILLARD fournit de nombreux exemples de telles réactions et leur attribue la formation de matières humiques.

Il dit, en effet : « L'oxydation n'intervient en aucune façon dans la genèse des matières humiques. Les microorganismes peuvent intervenir dans une phase préparatoire consistant en la libération des sucres et des corps aminés à partir des polysaccharides et des proteides ; mais ils ne prennent aucune part à l'humification elle-même, c'est-à-dire à la formation des corps bruns ».

Il pense que les *acides mélanoidiques* qui se forment dans l'hydrolyse acide des matières protéiques des tissus animaux ou végétaux appartiennent à la même famille de corps.

TROISIEME PARTIE

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE LA TOURBE

Si les liquides humiques ont fait l'objet d'études chimiques assez nombreuses, il faut reconnaître que le problème est peu avancé en raison de la complexité de ces substances.

Dérivés des matières vivantes par décarboxylation, déshydratation et enrichissement en carbone, il est probable que les acides humiques sont constitués par des substances simples associées en complexes.

Les méthodes de désintégration des matières albuminoïdes par lyse alcaline, acide, fermentaire ou bactérienne, ne peuvent être toutes applicables ici, en raison de ce fait, que dans certaines proportions, la tourbe nous apparaît au premier abord, comme *le résidu d'une action bactérienne.* Ce n'est que plus tard, sous l'influence de lentes transformations sous l'eau que les humates subissent *des modifications uniquement chimiques.*

Il est donc d'un vif intérêt de chercher à se rendre compte quelles peuvent être les transformations physico-chimiques des acides humiques au cours des stades que nous indiquons, en première approximation comme :

1° Stade de la transformation bactérienne.
2° Stade de la transformation chimique.

Pour essayer d'apporter des notions nouvelles sur ce point, nous allons faire appel aux méthodes physico-chimiques : extractions, courbes de saturation, détermination des PK.

Auparavant, nous résumons les travaux faits dans ce sens par les auteurs Russes : Adova et Smorodinzcew (1).

CHAPITRE Ier

ÉTUDE D'UNE TOURBE DE SPHAIGNES RUSSE

Les auteurs ont fait ce travail dans le but tout à fait spécial de déterminer un milieu aqueux hostile au développement des Anophèles.

Les eaux de tourbière à Sphaignes ont une couleur foncée de thé fort, de Ph 4,20, donc nettement acide, degré d'oxydation assez élevée et saturation en oxygène assez faible. Les matières organiques forment 86% du résidu sec et les cendres sont riches en fer et en manganèse. La tourbe est prise à l'état sec : la perte d'eau est de 45% à 105°.

Les auteurs ont cherché à évaluer le degré de l'acidité de la tourbe par le procédé Baumann Gully, pour cela, un poids donné (50 gr.) de tourbe sèche et pulvérisée est mise au contact d'un certain volume de solution de Ph connu ; après 15 minutes d'agitation et repos de 24 heures, sans agitation ; on mesure le Ph à l'électrode d'hydrogène. Ceci permet d'évaluer la quantité des valences acides et basiques du liquide ainsi obtenu.

Avec trois ou quatre parties de solution d'acétate de sodium N, le Ph passe de 8,3 à 5,4. D'après ces auteurs, 359 mg. d'atomes d'H peuvent être libérés par 100 gr. de tourbe. On pourrait donc écrire la formule schématique suivante :

$$\text{Humus} \begin{cases} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{cases}$$

Dans le sens de l'acidité (par action de NH^4Cl) les résultats

ne sont pas concordants, ce qui convient parfaitement au caractère acide de l'humus.

Pour évaluer les valences basiques les auteurs ont opéré avec des quantités connues de solutions : HCl SO^4H^2 SO^4HK, NH^4Cl, acide acétique. Ils ont trouvé que les quantités de cations extraits des humates naturels sont en rapport avec la constante de dissociation des acides employés.

Si à partir de l'acétate de sodium la tourbe fixe A valences acides et à partir de l'acide acétique elle perd B valences alcalines, le coefficient A /B appelé par les auteurs coefficient « acido-alcalin » est pour la tourbe de sphaignes :

$$A/B = 359/63 = 6$$

Il y avait donc dans ce complexe humique, six fois plus de valences acides que de valences basiques.

Cette tourbe absorbe :

5 à 21% d'acide acétique.
12% d'acétate de sodium.
35 à 40% d'acide fort.

En présence de trois volumes de NaOH caustique, le Ph passe de 12,5 à 6.

Les auteurs pensent que NaOH caustique exerce une action destructive sur les acides humiques car la solution se colore en brun foncé. Ce n'est à notre avis qu'une manière de voir incomplète : il n'est pas douteux que la soude caustique ne produise une désagrégation des acides humiques insolubles ; cependant le fait que l'on obtienne des produits solubles ne prouve pas qu'il y ait *destruction* ; les alcaloïdes purs et cristallisables, très peu solubles, se dissolvent très facilement par salification : ils ne sont pas détruits pour cela. Les méthodes de séparation des complexes protéiniques pourraient peut-être s'appliquer ici : nous verrons plus loin que le problème a été posé par divers auteurs et que si l'on ne peut pas encore parler de produits purs et bien définis, des tentatives ont été faites pour préciser certains poids moléculaires.

QUATRIEME PARTIE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES HUMATES

Comme nous l'avons dit plus haut, nos échantillons de tourbe ont été extraits à 20 km. de Besse, au cœur du Massif Central. Cette région est riche en tourbières et on en rencontre de tous les types. Nous n'avons pas cru devoir reproduire ici l'étude géographique et morphologique de ces tourbières, ce qui nous aurait entraîné trop loin de notre sujet. On conçoit donc cependant qu'il serait intéressant de reprendre une partie tout au moins de nos recherches physico-chimiques avec les échantillons les plus variés, soit comme âge, soit comme origine botanique, soit comme origine géographique.

Lors de l'extraction, les morceaux de tourbe sont baignés dans l'eau, et celle qui s'écoule, est tout à fait limpide jusqu'à 4 mètres de profondeur. Là, au contraire, l'eau de ruissellement est noirâtre ; il faudrait faire un examen de ce liquide pour savoir s'il contient uniquement des particules riches en carbone ou s'il constitue une véritable liqueur extractive. La question est d'importance, car il est probable que les matières humiques de la troube fraîche subissent des transformations pendant la dessication.

Cette dessication dure trois mois, de juin à septembre ; l'eau de ruissellement qui s'écoule assez vite permet à l'eau d'imbibition de s'évaporer à son tour ; cette eau appartient à l'édifice colloïdal des matières humiques et son départ dépend essentiellement de la température ; on sait, en effet, que la tourbe sèche pulvérisée perd encore 40 à 50% d'eau à 100-110°.

A partir de quel moment l'eau d'imprégnation est-elle éliminée, puis l'eau d'imbibition incluse dans les micelles colloïdaux ; puis l'eau d'hydratation de nature chimique ? Il est fort difficile de le dire et nous tenterons de préciser ce problème dans le chapitre de l'imbibition.

CHAPITRE Ier

EXTRACTION DES HUMATES

Quoi qu'il en soit de l'eau liée aux humates, nous nous sommes proposé d'étudier ces matières du point de vue physico-chimique. Il importe de discuter les méthodes d'extraction.

La technique de Adova et Smorodinzew exposée plus haut, permet, sans doute, d'exercer sur les matières humiques des actions très douces, cependant les indications qu'elle fournit, dépendent du Ph de la solution tampon employée. Il nous a paru préférable de procéder à une extraction par la soude caustique à des degrés divers de concentration. Sans doute, faut-il s'attendre à des hydrolyses, des décompositions, des dégradations des édifices complexes par l'action d'une base forte. Cependant la simplicité de la technique nous a fait préférer l'action de NaOH à celle proposée en d'autres circonstances, de la pyridine. Cette base permet une dissolution aisée des acides humiques, mais il serait très difficile de se préserver de la perturbation produite par une base pourvue de Ph particulier ; tandis que les saturations par HCl des humates de sodium entraînent la formation de NaCl, sel neutre, sans autre action sur les courbes de saturation qu'un effet de sel en général négligeable.

Avant de procéder à l'action de NaOH, nous avons essayé l'action de divers solvants :

L'eau distillée. — La solution de NaCl au 1/10e n'extrait absolument rien.

HCl dilué au 1/10e à froid donne une liqueur légèrement teintée en jaune sans résidu sec appréciable.

HCl dilué au 1/10e à chaud avec réfrigérant à reflux donne un liquide brun foncé, mais aussi sans résidu sec appréciable.

NaOH au 1/10e et à froid donne, au contraire, une liqueur noirâtre très épaisse.

Nous avons conduit l'extraction parallèlement sur quatre échantillons de 1 mètre, 1 m. 5, 2 m. 5 et 4 mètres de profondeur. Nous avons mis en contact, chaque fois, 10 gr. de tourbe desséchée et pulvérisée avec 100 cc de solution alcaline à des concentrations diverses. La lixiviation se fait dans l'appareil quadruple ci-joint, construit avec des bouteilles sans fond.

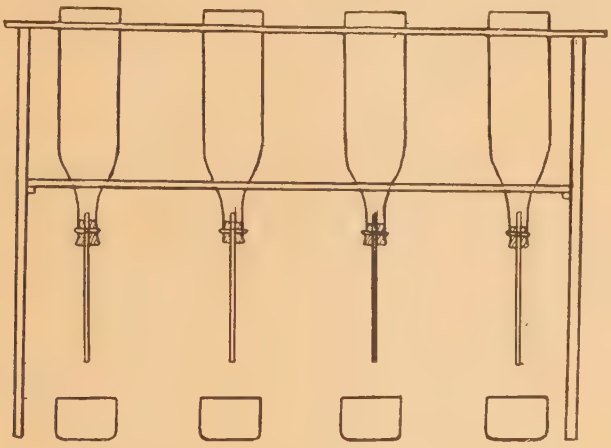


FIGURE 2

Le goulot de chaque bouteille est fermé par un bouchon portant un tube de verre de 5 mm. de diamètre ; on place au fond du goulot un tampon de coton hydrophile, puis la tourbe pulvérisée modérément tassée ; on l'imbibe avec soin avec la solution alcaline ; on constate que le volume augmente le plus souvent ; l'ensemble prend un aspect très épais et très foncé ; il n'y a pas de dégagement gazeux ; puis on augmente la quantité de liquide et on laisse la liqueur extractive s'écouler librement tout en laissant toujours un peu de solution au-dessus du magna.

L'écoulement de la soude était très rapide pour la tourbe de 1 mètre de profondeur et diminuait progressivement ; pour la tourbe de 4 mètres de profondeur, nous obtenions environ une goutte par seconde.

Nous avons mesuré le volume de liqueur sodique écoulée. Par différence, nous avons déterminé le volume de solution de soude retenue par chacun des échantillons.

1° *Tourbe de* 1 *mètre de profondeur* :

Volume recueilli.	41 cc
Perte	59 cc

2° *Tourbe de* 1 *m.* 50 *de profondeur* :

Volume recueilli.	48 cc
Perte	52 cc

3° *Tourbe de* 2 *à* 3 *mètres de profondeur* :

Volume recueilli.	53 cc
Perte	47 cc

4° *Tourbe de* 4 *mètres de profondeur* :

Volume recueilli.	30 cc
Perte	70 cc

Jusqu'à 3 mètres de profondeur l'écoulement est d'autant plus grand que la tourbe est d'origine plus profonde. Un fait nouveau se produit pour les tourbes de 4 mètres pour lesquelles la fixation de la soude est très intense : 30% seulement de solution écoulée.

CHAPITRE II

DOSAGE DES ACIDES HUMIQUES

1° Méthode colorimétrique

Pour nous rendre compte de la quantité d'acides humiques extraits des tourbes par la soude, nous avons mis en jeu une méthode colorimétrique et une méthode chimique.

On peut, tout d'abord, essayer de se rendre compte de la quantité extraite par la coloration plus ou moins foncée de la solution.

De ces différentes solutions, nous avons fait un dosage colorimétrique en prenant pour solution type la liqueur écoulée de la tourbe de 1 mètre de profondeur.

Nous avons employé pour un tel ouvrage le colorimètre de Duboscq.

Cet appareil se compose :

1° D'un miroir réflecteur mobile servant à envoyer la lumière dans l'intérieur des tubes réservoirs.

2° De deux tubes de verre formant réservoirs ; l'un contient le liquide type, l'autre celui à comparer.

3° De deux plongeurs transparents montés sur une garniture en cuivre munie d'une crémaillière et correspondant à une graduation munie d'un vernier.

Chaque vernier sert à indiquer la hauteur des pistons plongeurs, c'est-à-dire, la hauteur de la colonne liquide après la comparaison colorimètrique. On fait les lectures au millimètre et le vernier permet la lecture au dixième de millimètre.

Le système optique se compose essentiellement d'un double prisme à réflexion totale contenue dans une boîte fermée.

Ce prisme est surmonté d'un tube oculaire mobile renfermant deux verres plan convexes formant loupe. Le champ est divisé en deux parties égales par l'arête du prisme.

Emploi de l'appareil. — Cet appareil donne des résultats relatifs.

On place le liquide type dans l'un des tubes, celui de gauche, par exemple, et le liquide à comparer dans le tube de droite.

On fait descendre le piston correspondant au tube de la solution type à la hauteur qui paraît la plus convenable pour l'observation. On note la division du vernier correspondant à cette hauteur, puis l'œil à l'oculaire du colorimètre, on fait varier le plongeur correspondant au liquide à comparer jusqu'à égalité de teinte sur le diaphragme. On lit alors l'indication du vernier correspondant à ce tube, et l'on obtient le deuxième chiffre. Soient C_1 et C_2 les concentrations en grammes par litre, l_1 et l_2 les longueurs utiles traversées dans le liquide par la lumière ; on a :

$$C_1 l_1 = C_2 l_2$$

d'où :

$$C_2 = C_1 \frac{l_1}{l_2}$$

Voici les différents résultats que nous avons obtenus :

a) Solution type 1 mètre profondeur. 13
b) — de la tourbe 1 m. 50 profondeur. 8.5
c) — — 2 à 3 — 6
d) — — 4 m. diluée au 1/10e. 4.1

Conclusion. — Les concentrations sont donc les suivantes :

Profondeur en mètres	Concentrations relatives	Taux d'extraction
1	1	41
1.50	1.4	67.2
2.50	2.1	111.3
4	34.1	1023

En se basant sur la couleur des humates extraits, on se rend compte que le taux d'extraction, c'est-à-dire la concentration

relative multipliée par la quantité de liquide écoulée, augmente très vite avec la profondeur de la tourbe.

2° Méthode chimique

Le dosage colorimétrique peut, toutefois, laisser un doute sur l'origine de la matière colorante de la liqueur extractive. On pourrait, en effet, se demander s'il s'agit d'humates ou de particules plus ou moins carbonisées très fines et colloïdales en suspension dans la liqueur.

Pour échapper à cette objection, nous avons entrepris le dosage par voie chimique. Pour cela nous avons mis sur pied la technique suivante :

La liqueur extractive contient, outre les humates de sodium, de la soude en excès. Dessécher une certaine quantité de cette liqueur et peser était une opération incertaine, car la dessiccation devait entraîner une concentration de la soude avec attaque et désagrégation des humates. Nous avons procédé, tout d'abord, à la neutralisation de la soude en excès par addition d'un volume déterminé d'acide chlorhydrique titré, puis nous avons desséché et pesé le résidu. Dans ces conditions, on peut admettre que les acides humiques, en partie encore combinés à la soude à Ph 7 (voir travaux précités des auteurs russes), ne peuvent être altérés par la présence de NaCl, sel neutre.

Voici le détail de nos opérations.

Dosage des acides humiques contenus dans la tourbe.

Dans chacun des lixiviateurs, nous avons introduit 10 gr. de la tourbe ; nous avons imbibé la tourbe, laissé macérer 24 heures, puis nous avons versé lentement une quantité suffisante de soude caustique à 10 pour 1000 pour obtenir 100 cc de liqueur extractive.

Sachant que :

1.65 cc de SO^4H^2 (N) correspond à 10 cc de soude à 1 p. 100, nous avons mesuré l'alcalinité restante.

1° Nous avons trouvé que 5 cc de liqueur extractive de la tourbe de un mètre de profondeur correspondait à 4.5 cc de SO^4H^2 (N/10).

2° 5 cc de liqueur extractive de la tourbe de 1 m. 50 correspondait à 4.1 cc de SO^4H^2 (N/10).

3° 5 cc de liqueur extractive de la tourbe de 2 m. 50 correspondait à 3.4 cc de SO^4H^2 (N/10).

4° 5 cc de liqueur extractive de la tourbe de 4 mètres correspondait à 3.2 cc de SO^4H^2 (N/10).

Ceci nous montre que la quantité d'acides contenue dans la tourbe augmente avec la profondeur, la quantité de soude saturée étant donnée par le tableau suivant :

Pour la tourbe de 1 mètre.	3.75 cc	NaOH 1/100
— 1.5.....	4,15	—
— 2.50.....	4.85	—
— 4 mètres.....	5,05	—

Sachant que 10 cc de la solution primitive de la soude au 1/100 correspondait à 16.5 de SO^4H^2 N/10, nous pouvons évaluer l'acidité en SO^4H^2 N/10.

Nous trouvons que :

Pour la tourbe de 1 mètre	6,2 cc	SO^4H^2 N/10
— 1.50.....	6,85	—
— 2.50.....	8.00	—
— 4 mètres.....	8.32	—

Pour 10 gr. de tourbe l'acidité extraite en SO^4H^2 est donc :

Pour la tourbe de 1 mètre.....	34 mg.
— 1.50.....	33 mg. 5
— 2.50.....	39 mgr. 5
— 4 mètres.....	40 mgr. 7

Par kilogramme de tourbe l'acidité extraite en SO^4H^2.

Pour la tourbe de 1 mètre.....	3 gr. 04
— 1.5.....	3 gr. 35
— 2.5.....	3 gr. 92
— 4 mètres.....	4 gr. 07

Nous pouvons exprimer ces derniers résultats dans le tableau ci-dessous :

NaOH 0/00	Extrait sec 0/00	Equivalent d'alcalinité libre HCl 0/00	NaOH +HCl	Acides humiques extraits 0/00
6 gr.	133 gr.	3.28 cc	9.28 gr	124 gr.
10	175	1.84	11.8	163
15	304	7.3	15.3	288.7
20	486	8.4	28.4	457.6
30	730	15.7	45.7	684.3

Tableau 1

CHAPITRE III

TAUX D'EXTRACTION

A. — Influence de la concentration de la soude.

Nous avons traité la tourbe la plus intéressante — celle prélevée à 4 mètres de profondeur — par son pourcentage élevé en acides humiques avec les solutions de soude suivantes :

6, 10, 15, 20, 30 et 300 pour 1000 cc de solution. Chaque solution a été titrée avec HCl N/10 avec la phénolphtaléine à chaud. L'alcalinité de chaque liqueur extractive convenablement diluée a été également titrée par SO^4H^2 N/10.

On connaissait donc exactement la quantité de soude qu'il fallait ajouter à un volume connu de liqueur extractive pour la neutraliser exactement.

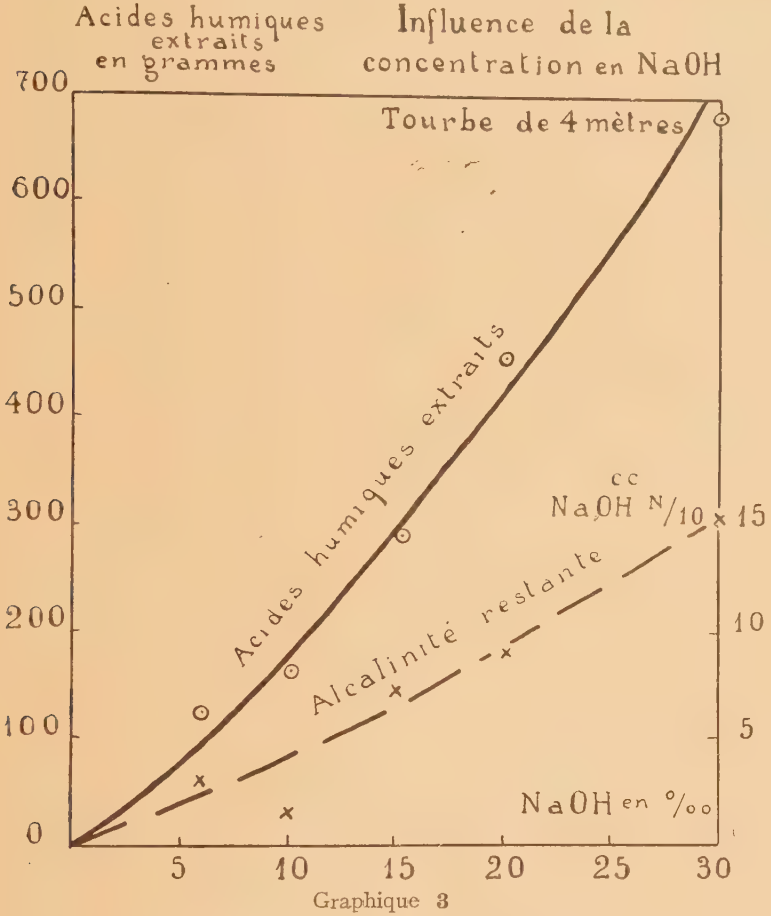
Cas d'une extraction par NaOH à 6 0/00 :

Par exemple 5 cc de solution extractive sont saturés par 4.5 cc d'acide HCl N/10. Ce qui pour 1000 cc fait 900 HCl N/10, c'est-à-dire 3.28 gr. de HCl, nécessaire à la saturation de la soude en excès dans la liqueur extractive. Celle-ci contenait par litre 6 gr. de soude. 20 cc de liqueur extractive desséchée après addition de 1.8 cc HCl N ont fourni 0.266 gr. d'extrait sec à 100°, c'est-à-dire pour 1000, 13 gr. 30.

La masse des acides humiques s'obtient donc on retranchant de 13 gr. 30 le poids de soude (6 gr.), plus le poids de HCl de neutralisation (3 gr. 28), soit 4 gr. 0.

Le tableau 1 contient, dans la première colonne la quantité de soude dissoute par litre, dans la deuxième l'extrait sec à 100°, puis l'équivalent de l'alcalinité libre en HCl, la somme NaOH plus HCl, enfin la masse des acides humiques extraits de 100 gr. de tourbe.

Le graphique 3 montre cette augmentation considérable du taux d'extraction en fonction de la concentration de la soude.



Graphique 3

On se rend compte qu'en gros, la désagrégation des acides humiques est à peu près proportionnelle à la concentration de la soude, sauf pour les solutions très concentrées (au 1/10), où la désagrégation est intense. On a vu dans l'étude pollinique que la soude au 1/10 permet l'observation des éléments figurés qui restent inattaqués, il semble donc que même à cette haute concentration la libération des acides humiques est un fait normal ; il ne semble pas que des éléments constituants nouveaux entrent en jeu, ce qui se manifesterait certainement

par un point singulier ou une cassure de la courbe sur le graphique.

Il semblerait donc qu'on puisse se figurer la désagrégation des acides humiques par le mécanisme suivant :

Une solution de soude à 1 0/00, comme nous l'avons essayé, donne une liqueur extractive non alcaline. Ceci montre que la totalité de l'alcalinité est saturée par les fonctions acides des matières humiques ; à mesure que cette alcalinité croît, il y a un excès de soude (voir colonne 3 du tableau) qui est aussi grossièrement proportionnelle à la concentration en soude. Elles partent de 3.28 N/10 jusqu'à 16 N/10, c'est-à-dire des Ph allant de N/10 à N, c'est-à-dire *grosso modo* 12 à 14.

L'excès de cette soude démontre bien la nécessité d'un Ph alcalin élevé, c'est-à-dire qu'il doit produire non seulement la saturation des fonctions acides humiques, mais une véritable lyse alcaline produisant la scission entre constituants de grosses molécules.

Cette étude montre que les acides humiques contenus dans la tourbe extraite à 4 mètres de profondeur sont très probablement associés en molécules volumineuses, insolubles, pourvues de fonctions alcalines mais, surtout de fonctions acides, et que l'attaque progressive libère des acides humiques à molécules probablement plus petites, à fonctions acides plus nombreuses et produisant ainsi des humates alcalins solubles dans la porportion de 120, 300 et même 700 0/00 de la tourbe initiale.

B. — Influence de la profondeur.

Parallèlement aux précédents essais, nous avons évalué le taux d'extraction sur quatre échantillons de tourbe prise à 1 mètre, 1 m. 50, 2 m. 50 et 4 mètres de profondeur avec la soude à 6 0/00 et la soude à 20 0/00.

La technique est la même : lixiviation lente après une macération de 24 heures avec la solution de soude pour obtenir avec 10 gr. de tourbe sèche et pulvérisée 100 cc de liqueur extractive.

Nous avons dosé l'alcalinité restante en HCl N/10, neutralisé 10 cc de liqueur extractive avec la quantité voulue d'HCl titré ; desséché d'abord au bain-marie, puis à 100°, puis pesé le résidu.

Par le calcul, on retranche le poids d'NaOH et d'HCl ajoutés ; on obtient donc les acides humiques exprimés en grammes par kilogramme de tourbe.

Le tableau 2 et le graphique 4 expriment les résultats de ce travail.

Profondeur	Extrait sec	Equi. d'alcalinité SO^4H^2 N/10	NaOH + HCl	Acides humiques 0/00	NaOH 0/00
1 m.	78 gr.	1120 cc	10.2 gr.	67.8 gr.	6 gr.
1.5	176	1060	10	166	
2.5	143	950	9.6	133.4	
4	133	950	9.6	123.4	
1 m.	336 gr.	2900 cc.	30.9 gr.	305 gr.	20 gr.
1.	518	2600	29.7	488.3	
2.5	486	2600	29.7	456.3	
4	486	2800	28.4	457.6	

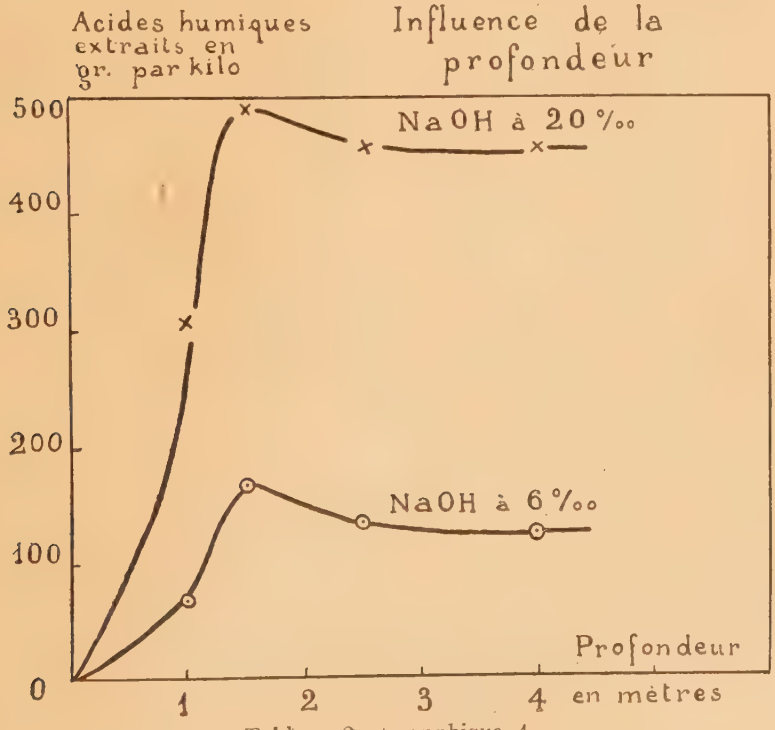


Tableau 2 et graphique 4

Un fait remarquable nous apparaît immédiatement : jusqu'à 1 m. 50 de profondeur, le taux d'extraction augmente et reste pratiquement constant à partir de cette profondeur. Il y a même vers 1 m. 50 un optimum de concentration en humates alcalins extraits.

Cette constatation est du plus grand intérêt, car si l'on admet en général, que la phase de transformation bactérienne est suivie d'une phase de transformation chimique, on peut se demander à partir de quel moment la tourbe est la plus riche en humates et il est possible par nos mesures de répondre à cette question.

Il n'est pas douteux que l'extraction des humates alcalins atteint sa limite maximum pour la tourbe de 1 m. 50 de profondeur âgée d'environ 4000 ans. Au-delà de cet âge, les humates n'augmentent plus, au contraire, ils auraient plutôt tendance à diminuer sous l'influence du temps de la pression des lentes transformations chimiques de 4000 à 7000 ans, on assiste à l'enrichissement de la tourbe en carbone ; c'est-à-dire que les matières organiques continuent à perdre de l'eau et probablement de l'azote. La quantité d'humates alcalins extraits restant pratiquement constante, il en résulte que cette transformation porterait sur la partie non humique de la tourbe. On peut penser, conformément aux idées de Maillard (25) que la production des matières humiques exige la présence d'azote. Les matières cellulosïques qui forment une partie importante de la plante sont privées d'azote, elles pourraient subir des transformations de nature différente.

Quoiqu'il en soit de cette interprétation des faits expérimentaux, il serait du plus haut intérêt de savoir si des interventions microbiennes peuvent encore se produire à 1 m. 50 de profondeur. On sait, par les études modernes de pédologie, que dans certains sols des modifications de nature chimique peuvent se produire lentement et à des profondeurs de l'ordre de 1 ou 2 mètres : production de concrétions très dures, semblables à des pierres, etc... Nulle activité microbienne n'intervient dans ces formations Les microbes du cycle de l'azote ne pénètrent guère au-dessous de 25 cm. de profondeur. On admet en général que le sol au-dessous de 80 cm. ou 1 mètre (très variable d'ailleurs selon lanature du terrain), constitue un milieu aseptique.

La tourbière n'est cependant pas un milieu compact, elle est immergée dans l'eau et même souvent parcourue par des eaux vives ; on conçoit que dans ces conditions où l'aération existe encore, des cultures microbiennes, des fermentations soient encore possibles jusqu'à 1 mètre de profondeur.

La question peut se poser ; elle intéresserait particulièrement les bactériologistes ; nous avons tenté de rechercher l'aptitude du milieu aux cultures microbiennes ; nous décrirons nos expériences dans la sixième Partie.

CHAPITRE IV

TECHNIOUE DE MESURE DES Pk

C'est Sörensen, en 1909, qui a montré la précision de cette notion générale sur la concentration d'hydrogène et qui a proposé cette nouvelle constante physique, le Ph.

Nous savons que beaucoup de corps minéraux, ou organiques, s'ionisent quand ils sont en solution et que chaque élément de la solution est capable de se diviser en deux parties chargées d'électricité qu'on appelle « ions », par exemple le ClNa donne Na + et Cl — et par le fait les propriétés de Na métal et de Cl^2 gaz sont masquées par les charges électriques. De même un acide s'ionise en R — et en H + dans lequel l'ion H supporte la propriété acide. Mais jamais un acide ne s'ionise complètement en solution ; il y a toujours une partie des molécules, parfois très petite, qui reste non dissociée.

1° L'acidité totale qu'on peut neutraliser par une quantité de base équimoléculaire.

2° L'acidité actuelle qui exprime la quantité d'ions H libérés dans la solution. Il y a toujours équilibre entre les ions et les molécules qui se dissocient. Cet équilibre ne dépend uniquement que de la température et jamais de l'état de dilution de la solution.

La loi de cet équilibre de dissociation n'est qu'une généralisation de la loi d'action de masse d'Ostwald.

Soit (H.OH) la concentration des molécules de l'eau et soient H + et OH — celles des ions ; la loi s'écrit :

$$\frac{(H+)\ (OH-)}{H^2O} = K$$

où K représente la constante de dissociation.

Mais H^2O est très grand par rapport à H + et OH — et on peut écrire :

$$(H +) (OH —) = K'$$

La connaissance de l'un de ces deux facteurs suffit pour connaître l'autre qui lui est lié. On choisit généralement la concentration en ions H +. Dans l'eau, il y a une faible proportion de molécules ionisées. La concentration en ions H + = à celles des ions OH — est la neutralité. Une concentration plus forte en H + traduit une acidité croissante, une concentration plus faible traduit une alcalinité croissante.

Sörensen subsistua à ce nombre d'ions peu commode à manier car, il est décimal, son logarithme changé de signe, par exemple 10^n —n a pour logarithme — n changé de signe donne « n » : c'est le Ph ou puissance d'hydrogène.

Précisons un peu la notion des constantes de dissociation introduite dans la formule d'Ostwald. Soit un acide RH qui se dissocie en deux ions R — et H + :

Soit (n) la concentration moléculaire.
(a) le degré de dissociation.

La concentration (R —) sera (an).

Celle de (H +) sera aussi celle de (R —), soit (an).

Et celle de (RH) égale à la différence sera :

$$(n — an) = (1 — a)\ n$$

On peut donc écrire :

$$\frac{(R —)\ (H +)}{(RH)} = K$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{an \times an}{(1 — a)\ n} = K$$

et :

$$\frac{a^2\ n^2}{(1 — a)\ n} = K$$

ce qui fait : $\frac{a^2 n}{1 - a} = K$ K = Constante.

Or, K est indépendant de la concentration, c'est une caractéristique de l'électrolyte. K exprime donc la faculté de dissociation d'un corps qui est le même à toutes les dilutions, seule la température la fait varier.

Reprenons la loi d'Oswald :

$$\frac{(H +) (R —)}{(RH)} = K$$

écrite sous forme logarithmique, nous aurons :

$$\log (H +) + \log \frac{(R —)}{(RH)} = \log K$$

ou $$\log (H +) = \log \frac{(R —)}{(RH)} = \log K$$

en remarquant que $— \log (H +) = pH$ par définition, et en introduisant les valeurs de a et de n définies précédemment :

$$pH = \log \frac{an}{(1 — a) n} = \log K$$

Posons par définition et par analogie avec celle du PH : $\log K = pK$

$$pH = \log \frac{a}{1 — a} = pK$$

Lorsque la moitié des molécules est dissociée :

$a = 1/2$ et par suite le rapport $\frac{a}{1 \quad a}$ égale l'unité

et $$\log \frac{a}{1 — a} = O$$

Donc, dans ce cas, PH = PK, le PK est donc mesuré par le PH à l'instant qui correspond à la demi saturation.

Les méthodes de mesure que nous avons employées sont uniquement les méthodes électrométriques, car les méthodes colorimétriques manquent de précision dans le cas de notre étude.

Ces méthodes sont basées sur les propriétés des piles de contact. Une telle pile est constituée par une chaîne liquide comprenant deux solutions de concentration C_1 et C_2 d'un sel dans lequel plongent des électrodes du même métal.

La chaîne est ainsi disposée :

Electrode E_1 – Solution C_1 – Solution C_2 – Electrode E_2

Cette dernière est reliée à C_2 par un circuit métallique.

Les pressions osmotiques des ions du métal de l'électrode et celle de l'électrolyte qui sont différentes, tendent à s'équilibrer. Il en résulte un certain travail. NERNST, assimilant dans ce cas qui est celui des dilutions isothermes, à la détente isotherme des gaz parfaits, a évalué le travail élémentaire par une variation infiniment petite et par intégration, le travail total. Ce qui permet de calculer la force électromotrice de contact entre l'électrode et la solution.

La formule de NERNST est la suivante :

$$E = \frac{RT}{F} \times \log \frac{C_1}{C_2}$$

où R = constante des gaz parfaits.

T = température absolue.

F = faraday (96.600 coul.)

Remplaçons dans la formule de NERNST les constantes par leurs valeurs en transformant le logarithme Népérien en logarithme vulgaire (ceux qui figurent dans l'expression de pH). On a : Log = 2,3 log 10.

$$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3 \frac{C_1}{C_2}$$

ce qui donne pour $t = 18°$, $T = 18 + 273°$.

$$E = 0{,}058 \log \times \frac{C_1}{C_2}$$

Considérons maintenant qu'une solution acide ou alcaline étant une solution d'ions H +, plus ou moins concentrée, nous aurons une différence de potentiel E, qui sera en fonction de la concentration en ions H + et que nous pourrons mesurer avec la chaîne précédente, à la condition d'avoir une électrode de même matière que l'ion, c'est-à-dire, en hydrogène. De plus, si l'une des concentrations est connue, l'autre sera déterminable.

On choisira, par exemple, $C_1 = 1$ qui donne :

$$E = \frac{RT}{F} 2{,}3 \log \frac{1}{H+}$$

ou encore

$$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3\ pH$$

ce qui donne : $E = 0{,}058$ pH à 18°.

Dans la pratique, devant une grande difficulté d'avoir une solution d'ions H + étalon (où C = l), on emploie une autre force électromotrice de comparaison. Celle-ci est fournie par une pile au calomel de force électromotrice Eo.

La force électromotrice d'ensemble du système est :

$$E = \frac{RT}{F} \times 2{,}3\ pH + Eo$$

en posant :

$$2{,}3 \frac{RT}{F} = B$$

où B est un facteur qui ne dépend que de la température absolue ($B = 0{,}001983$ T), sa valeur est pratiquement donnée par des tables. On a :

$$E = BpH + Eo$$

et $$pH = \frac{E - Eo}{B}$$

formule où Eo et B sont des constantes connues et où E se mesure au potentiomètre.

Voyons maintenant les deux types d'électrodes que nous avons utilisées. Pour le tracé de la courbe des solutions tampons, nous nous sommes servis de l'électrode à hydrogène permettant des mesures très exactes sur laquelle on juxtapose un dépôt de chlorure de platine dépourvu de propriétés catalytiques.

La mesure des échantillons des solutions des humates alcalins a été effectuée au moyen de l'électrode d'antimoine qui permet des mesures rapides et élimine les principales causes d'erreurs avec deux crayons d'antimoine pur qu'on prépare par fusion. Chacun d'eux plonge dans une solution en rapport avec l'électrode normale à KCl saturé et forme ainsi une pile. La première pile A est formée par la chaîne :

Sb/HCl.(N/10)/KCl/Pile au KCl saturé.

La seconde pile B est formée par la chaîne :

Sb/solution X/KCl/Pile au KCl saturé.

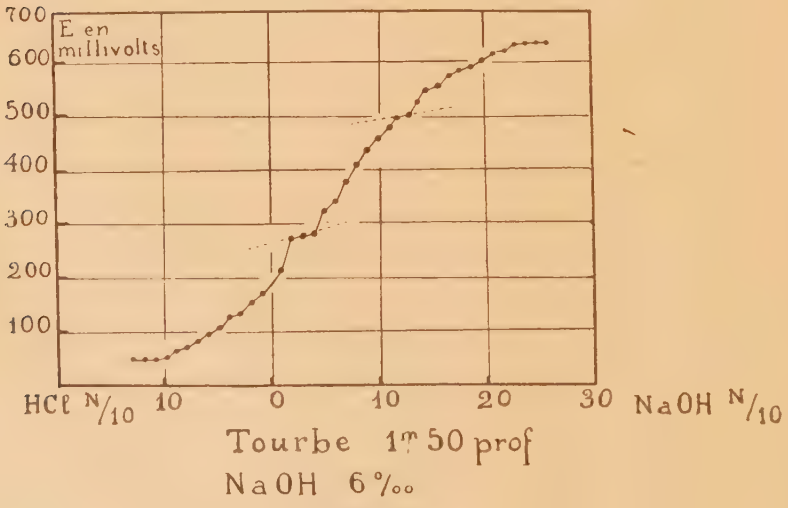
Les deux piles au KCl et les deux crayons d'antimoine étant identiques, les deux piles sont montées en opposition. On a mesuré la tension extérieure E en mettant dans la pile B des solutions tampons à pH : 4,6, 7,29, 8,60 et 10,20 pour étalonner tout l'ensemble. Après cela, on construit la droite qui représente les Ph en fonction des valeurs trouvées en E. Cette droite se déplace faiblement d'un jour à l'autre, mais reste toujours parallèle à elle-même.

Le système des deux piles ainsi placé, on mesure la force électromotrice des solutions inconnues en les faisant défiler ans l'entonnoir de la pile B ; connaissant des forces électromotrices évaluées en millivolts mesurées au potentiomètre, on déduit le pH. La mesure dure environ 3 à 5 minutes par point.

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET COMPARAISONS

En utilisant le montage électrométrique de mesure du pH à l'électrode d'antimoine et en saturant des solutions titrées d'acides humiques, soit par de la soude du côté des pH alcalins, soit par de l'acide chlorhydrique du côté des pH acides, on obtient la courbe dite de saturation qui peut déceler par ses points d'inflexion les zones de pH pour lesquelles les fonctions basiques ou acides sont saturées. On sait, par ailleurs, que les points d'inflexion indiquent le moment où vis à vis d'une certaine fonction acide ou basique, la moitié du corps est formé

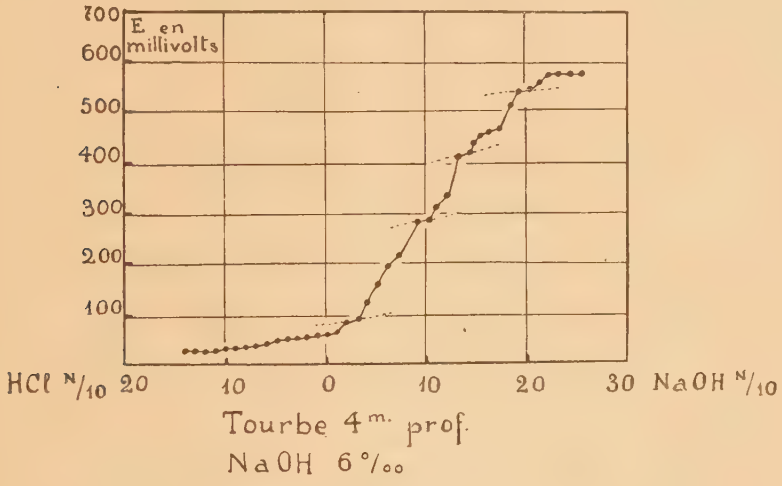


Graphique 5

de molécules saturées, l'autre moitié de molécules ionisées. Le pH correspondant, caractéristique de l'état d'ionisation, c'est-à-dire de la « force » de l'acide ou de la base s'appelle le pK.

La figure 5 exprime la saturation des cc de solution extractive par NaOH 6% sur de la tourbe profonde de 1 m. 50. On voit que la courbe présente deux paliers, l'un à 275 millivolts, d'où $pK_1 = 6{,}5$ acide, l'autre à 500 millivolts, d'où $pK_2 = 11$, basique.

La figure 6 relative à la tourbe de 2 m. 50, donne les valeurs suivantes :



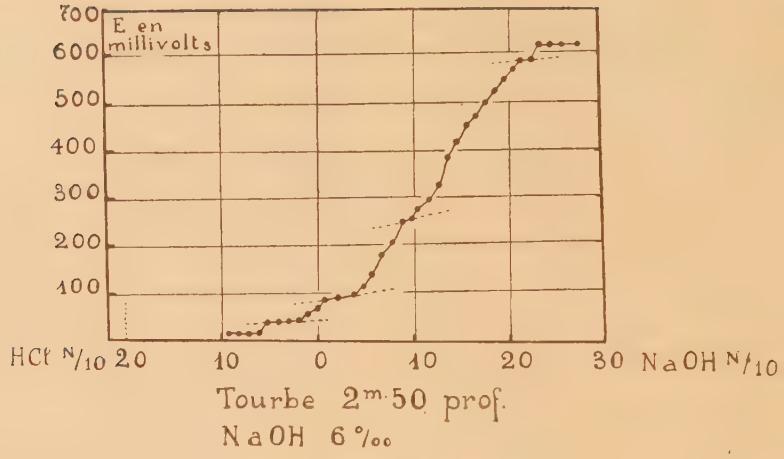
Graphique 6

E = 590 mv.

E { 40 mv, 90, 250 } pK acides { 1.1, 2.2, 5.8 } pK basiques { 12.9 }

Enfin, pour la tourbe de 4 mètres de profondeur, nous avons la courbe avec les valeurs suivantes : (Graph. 7).

E { 90 mv, 260 mv } pK acides { 2.2, 6.7 } E { 420 mv, 550 mv } pK basiques { 9.7, 12 }



Graphique 7

L'ensemble de ces mesures nous montre :

1° Que les acides humiques présentent plusieurs fonctions acides de forces différentes.

2° Que ces acides sont assez forts pK 1,1 ; 2,2 dans la tourbe ancienne, avec aussi des valeurs caractéristiques d'acides faibles ; 5,8, 6,7 dans la tourbe ancienne et 6,1 dans la tourbe plus récente.

Ceci s'accorde très bien avec l'augmentation du taux d'extraction de ces acides avec la profondeur.

3° Ces « acides » humiques paraissent porter des fonctions alcalines, puisque nous trouvons des pK alcalins vers 11 et 12, c'est-à-dire correspondant à peu près à des NaOH N/1000 ou N/100. Ceci est également en accord avec les théories de Maillard sur le rôle de l'azote dans l'opération de l'humification et aussi sur la présence de l'azote dans la grosse molécule des acides humiques.

Il résulte donc de nos observations que les acides humiques doivent appartenir à la catégorie des acides organiques à fonctions complexes, ce qui les apparente aux acides aminés dont ils dérivent.

Pour terminer ce chapitre, voici l'opinion d'un certain nombre d'auteurs qui ont effectué des recherches de chimie organique sur les acides humiques :

Kawamura (22) montre que les bases agissant sur les acides

humiques donnent d'abord un humate, puis il y a adsorption de la base en excès.

Staduikoff et Korschoff (32) ont extrait de l' « acidum huminicum » de Merck un *acide hymatomélanique* qui y existerait dans la proportion de 25%.

Thiessen et Eugelder (34) proposent une méthode d'isolement des acides humiques ; on traite la poudre par l'acétone pour éliminer les résines ; par le bioxyde de chlore pour éliminer la lignine, par NaOH à 4% pour dissoudre les humates qui sont précipités par HCl. On centrifuge, on lave, on sèche à 30° dans le vide. L'acide hymato-mélanique est éliminé par l'alcool absolu. Les auteurs ont mesuré les PK approximatifs et les spectres d'absorption.

Marensson (26) pense que le noyau de base des acides humiques serait formé de la condensation de trois noyaux furane ; ils seraient donc des dérivés du benzofurane.

Tazsen, Baker et Bunker (33), pensent que les composés humiques peuvent être obtenus à partir de la cellulose par deux opérations différentes conduisant à deux types : l'un dans lequel l'activité microbienne produit un dérivé chloré identique à l'humus naturel, l'autre dans lequel une partie cellulosique des végétaux résisterait à l'action microbienne et fournirait un humus analogue aux humus artificiels dus à l'action des acides forts sur les hydrates de carbone et la cellulose.

Fuchs (15) a employé la méthylation pour discerner le nombre des radicaux OH et COOH des acides humiques. Leur précipitation serait une floculation colloïdale et non une modification chimique.

H. Schrader (31) a observé qu'en présence des alcalis, les acides humiques, tourbe, etc..., absorbent très rapidement l'oxygène ; on obtient à partir des substances insolubles, des acides humiques solubles dans les alcalis.

S. Wosnessansky et Zinn (37) ont montré que l'oxydation de S colloïdal par Cl Br ou I est beaucoup plus rapide que celle des substances humiques.

Voicu et Lungulescu (36) ont observé que sur les organismes fixateurs d'azote, *Clostridium pastorianium* et *Azotobacter chroococcum*, l'humus produit un effet semblable à celui qui résulterait d'un abaissement de la pression d'oxygène dans le milieu de culture.

Remarquons, pour terminer, ce chapitre que l'opinion de Tayssen, Bakes et Bunker s'accorde très bien avec les faits que nous avons observés sur le mécanisme de l'humification en deux parties différentes, avec une zone de transition que nous avons située vers 1 mètre de profondeur.

Les auteurs qui se sont préoccupés de l'oxydation ont observé, selon les circonstances, une oxydation du milieu, mise en rapport par Voicu et Lungulescu avec l'activité des organismes fixateurs d'azote.

Ceci nous procure le trait d'union avec la dernière partie de ce travail : la tourbe envisagée comme support de milieu microbien.

CINQUIEME PARTIE

ÉTUDE DE L'IMBIBITION

Les acides humiques sont dans la tourbe fraîche fortement imbibés d'eau. Leur état colloïdal n'est pas douteux. La dessiccation par égoutage laisse encore dans la tourbe dite « sèche » et utilisable comme combustible une quantité d'eau qui est de 40 à 50%. Cette très considérable quantité d'eau semble incluse dans les micelles des humates colloïdaux. Pour déterminer la quantité d'eau relativement mobile, nous avons, comme il est d'usage, desséché la tourbe à 100° et mesuré la perte d'eau à partir de la tourbe sèche.

Nous avons fait l'opération dans un cristallisoir taré et comme il s'agit d'eau absorbée par les collioïdes, nous avons rapporté l'eau perdue *au volume* et *au poids*. Pour cela des cubes ont été découpés dans une masse de tourbe compacte extraite à diverses profondeurs ; les dimensions des cubes ont été mesurés au pied à coulisse, on connaît ainsi le volume en cc ; on rapporte la perte d'eau à 1 cc et à 1 gramme (tableaux page 62).

Les résultats sont exprimés dans ces tableaux, dans lesquels le premier chiffre de chaque rangée dans la première colonne exprime la perte d'eau totale et le second chiffre exprime la perte d'eau par cc. Le graphique 8 montre la perte d'eau à 100° ; quelle que soit la profondeur originale de la tourbe, on voit que la perte d'eau est en moyenne de 0,6 gr. par cc.

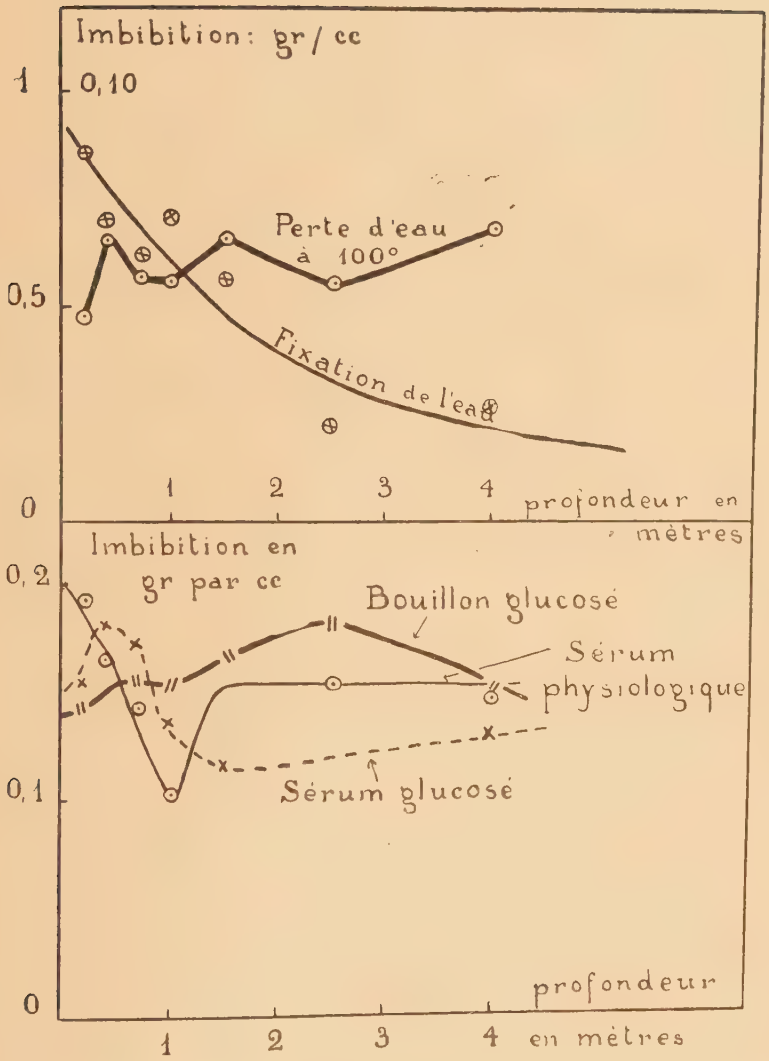
Tableau 3 PAR CC.

Echantillon	Perte d'eau en gr/cc	Imbibition d'eau	Sérum physiologique	Sérum glucosé	Bouillon glucosé
0 m. 20	0.0487	0.868	0.1915	0.155	0.1432
0 m. 40	0.0656	0.690	0.1668	0.183	0.217
0 m. 75	0.0566	0.636	0.142	0.175	0.157
1 m.	0.0562	0.711	0.101	0.135	0.154
1 m. 50	0.0657	0.573	0.168	0.115	0.166
2 m. 50	0.0550	0.233	0.155	0.211	0.182
4 m.	0.0669	0.279	0.149	0.133	0.151

Tableau 4 PAR GRAMME

Echantillon	Perte d'eau	Imbibition d'eau	Sérum physiologique	Sérum glucosé	Bouillon glucosé
0 m. 20	0.236	4.45	0.982	0.794	0.734
0 m. 40	0.110	1.16	0.281	0.301	0.364
0 m. 75	0.164	1.84	0.412	0.501	0.456
1 m.	0.215	2.72	0.423	0.519	0.592
1 m. 50	0.097	1.006	0.296	0.194	0.273
2 m. 50	0.122	0.52	0.344	0.470	0.348
4 m.	0.102	0.42	0.227	0.203	0.213

Graphique 8



Graphique 9

CHAPITRE Ier

IMBIBITION PAR L'EAU DISTILLÉE

Après dessication et pesée, chaque échantillon a été mis au contact d'une petite quantité d'eau. Le plus souvent par effet de capillarité cette goutte reste à la surface du cube. Pour l'obliger à pénétrer, il suffit de toucher la tourbe avec une petite goutte d'alcool. La pénétration de l'eau étant tout à fait régulière, on en a alors ajouté à nouveau et pesé l'échantillon ainsi imbibé d'eau. La troisième colonne du tableau 3 contient l'eau ainsi retenue par cc de tourbe et dans le tableau 4, elle exprime la quantité rapportée au gramme.

Sur le graphique 8, la courbe décroissante exprime cette dernière grandeur. On voit que bien loin d'être pratiquement constante comme l'était la perte d'eau par cc, l'imbibition suit une loi décroissante avec la profondeur originale de la tourbe.

Cette observation montre clairement que sur les tourbes les plus transformées, le départ de l'eau est irréversible pour une grande partie.

Il y a par conséquent lieu de penser que cette eau, de plus en plus énergiquement fixée dans les matières humiques au fur et à mesure que la tourbe est plus profonde, c'est-à-dire plus ancienne, devient, peu à peu, de l'eau « chimiquement liée ». Il ne s'agit donc plus d'eau retenue par imbibition dans les micelles des matières colloïdales, mais de l'eau fixée appartenant à de grosses molécules et que les températures supérieures à 100° deviennent de moins en moins capables de séparer.

Si l'on chauffe à des températures supérieures à 100°, on procède alors à une véritable distillation, laquelle (comme pour la houille) décompose les grosses molécules carbonées.

Nous reviendrons, d'ailleurs, plus loin sur une étude détaillée que nous avons faite avec soin sur deux échantillons de tourbe en tenant compte de tout le détail de la dessication.

CHAPITRE II

IMBIBITION PAR DES SOLUTIONS

La tourbe a été employée pour faire des objets de pansement. Il semble que cette application soit légitime du fait de ce que, comme nous le dirons dans le prochain chapitre, les acides humiques ont des effets aseptiques. Il reste à savoir si la tourbe, sous forme de plaques ou de feutrage peut posséder, vis à vis des solutions de sérum ou de sérum sanguin, des propriétés d'imbibition suffisantes pour que l'emploi sous cette forme soit possible.

Nous avons vu, en effet dans le chapitre concernant la tourbe à sphaignes russe (page 34) que les fibres de tourbe, plus ou moins imbibées d'acide humique, ne constituent pas un milieu chimique inerte comme l'ouate qui soigneusement dégraissée et lavée ne cède rien aux liquides qui servent à l'imbiber. La fixation de l'eau ou des solutions dans les fibres de coton est un phénomène purement physique de tension superficielle. En ce qui concerne la tourbe, il en est autrement, car les acides humiques solubles dans l'eau sont cependant capables d'échanger des ions avec des solutions salines, soit neutres, soit ayant la propriété des tampons : c'est précisément le cas pour le sérum et pour le sérum sanguin ; il était donc intéressant d'étudier l'imbibition de la tourbe par ces solutions toujours par la même technique très simple d'imbibition et de pesée et nous nous rendons compte par là, si le fait d'absorber une solution saline chimiquement neutre entraîne en ce qui concerne la tourbe d'importantes différences dans l'imbibition.

Sérum physiologique. — Nous avons employé du sérum physiologique à une concentration de 7 0/00. La quatrième colonne du tableau 3 nous montre une décroissance assez accentuée au début de cette imbibition qui reste ensuite pratiquement constante pour les profondeurs supérieures à 1 mètre.

Sérum glucosé. — Nous avons employé la solution isotonique classique de glucose à 50 gr. par litre. On observe encore une importante décroissance de la quantité fixée qui reste ensuite pratiquement constante au-dessous de 1 mètre.

Bouillon glucosé. — Nous avons employé la formule suivante :

Glucose	2 gr.	par
Peptone Chapautot	40 gr.	
NaCl	5 gr.	litre

Pour des solutions assez compliquées comportant une part de substance ionisable et de substance non ionisable, on obtient à peu près la même fixation indépendamment de la profondeur.

L'ensemble de ces mesures nous montre que la profondeur de 1 mètre semble ici encore, être une profondeur critique quant à l'état physico-chimique de la tourbe comme dans le chapitre précédent. Le phénomène de fixation de certaines substances dissoutes ionisables ou non (NaCl ou glucose) décroît jusqu'à 1 mètre de profondeur ; au-delà l'imbibition reste pratiquement constante. Il semble donc bien comme nous l'ont montré auparavant les opérations d'extraction des acides humiques qu'une transformation d'un certain type se produit dans les matières organiques et qu'après un mètre de profondeur on a affaire à un milieu subissant des transformations de nature toute différente.

CHAPITRE III

L'IMBIBITION PAR LE SANG ET LE SÉRUM SANGUIN

Nous avons utilisé du sang de bœuf que nous avons divisé en deux parties, la première partie a été défibrinée comme il est d'usage de façon à éviter la formation du caillot, la deuxième partie, au contraire, a été laissée au repos. Nous avons, au préalable, découpé dans la tourbe de diverses profondeurs des cubes dont la dimension était de l'ordre de 8 à 11 cc. Nous avons imbibé ces échantillons de tourbe brute sans dessication préalable avec le sang frais, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 10. La courbe 1 du graphique exprime ces variations. On voit que la fixation du sang dans la tourbe diminue d'une manière presque linéaire jusqu'à 2 m. 50 de profondeur où elle n'atteint plus que le tiers de sa valeur.

Après cette profondeur, l'absorption reste pratiquement constante. Nous avons repris l'expérience avec le sérum sanguin obtenu à partir du 2e échantillon de sang maintenu à la glacière. Pour obtenir le sérum incolore, nous avons utilisé le sang conservé à la glacière pendant trois jours que nous avons centrifugé avec soin, jusqu'à séparer entièrement les globules rouges du sérum incolore. Nous avons procédé alors à l'imbibition de tourbe préparée à l'avance au moyen de ce sérum, nous avons obtenu les chiffres consignés dans le tableau 11 représenté sur le graphique 10.

On s'aperçoit que l'absorption du sérum sanguin ne suit pas du tout la même règle que le sang. Elle diminue très peu, reste pratiquement constante et se comporte à peu près comme

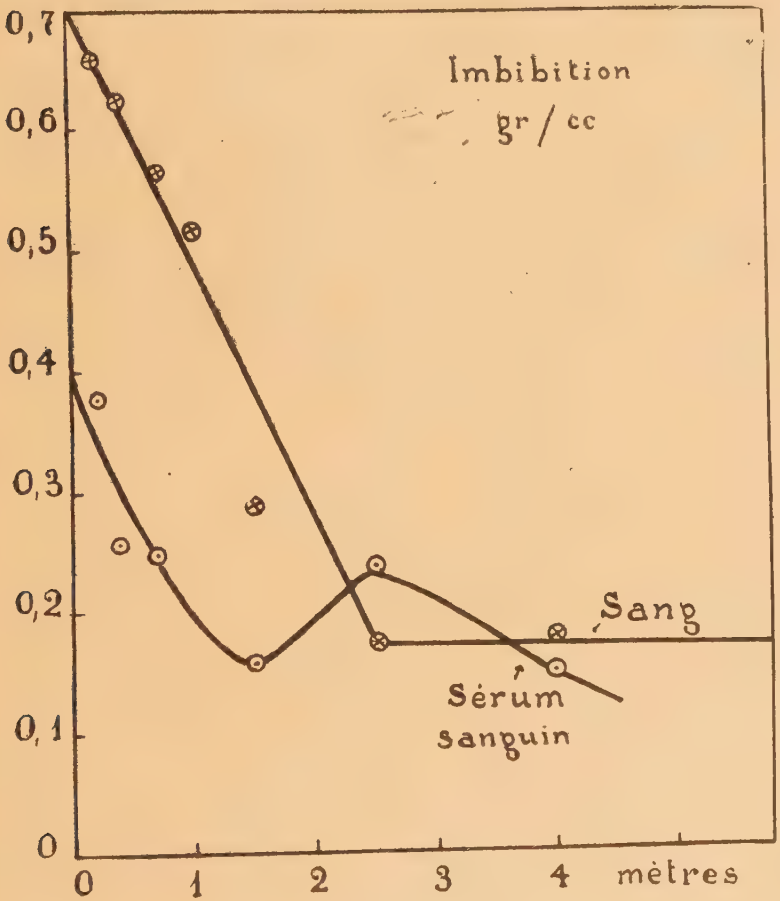
Tableau 10 IMBIBITION DU SANG

Echantillon	Volume de cubes	Poids	Prise du sang par cm³	Prise du sang par gr.
0 m. 20	10.143	2.680	0.657	2.490
0 m. 40	8.4	1.680	0.623	3.011
0 m. 75	10.566	1.640	0.561	3.615
1 m.	9.702	2.990	0.514	1.168
1 m. 50	9.24	4.695	0.281	0.553
2 m. 50	9.702	6.827	0.173	0.259
4 m.	11.132	7.960	0.179	0.250

Tableau 11 IMBIBITION DU SÉRUM SANGUIN

Profondeur	Volume de cubes	Poids de cubes	Prise du sang par cm³	Prise du sang par gr.
0 m. 20	8.82	2.025	0.376	1.642
0 m. 40	9.702	2.340	0.257	1.068
0 m. 75	9.24	5.855	0.246	0.388
1 m. 50	10.164	3.758	0.158	0.429
2 m. 50	9.261	4.422	0.239	0.503
4 m.	10.14	8.223	0.149	0.185

l'ont fait précédemment les solutions artificielles de sérum physiologique et de sérum glucosé. Nous ne voyons pas bien pour l'instant quelle est la raison de cette différence ; les éléments figurés du sang ne peuvent, à coup sûr, être mis en cause, il y aurait plutôt lieu de penser aux transformations lentes des



Graphique 10

constituants du sérum sanguin, sérine et globuline, modifiés légèrement par le séjour de trois jours à la glacière.

En résumé, la fixation de l'eau ordinaire, de l'eau pure après dessication à 100°, semble bien être une loi d'absorption simple en fonction des profondeurs, c'est-à-dire, de l'état plus ou moins compact de la tourbe. La décroissance est rapide, la

tourbe de 4 mètres de profondeur fixant sensiblement trois fois moins d'eau que la tourbe de surface.

Au contraire, en ce qui concerne les solutions, on constate qu'en gros la fixation reste constante, s'il s'agit des solutions simples ionisées ou non ; le changement dans l'absorption et dans l'imbibition survient après la profondeur de 1 mètre, mais ce changement reste faible. S'il s'agit, au contraire du sang, l'absorption est très forte dans la tourbe de surface et diminue presque d'une manière linéaire en fonction de la profondeur jusqu'à 2 m. 50 à partir de quoi elle reste encore constante. Le sérum sanguin semble se comporter à peu près comme le sérum artificiel.

On voit donc par cette étude que l'opinion émise tout au début du chapitre, se trouve être parfaitement contrôlable : contrairement à la matière cellulosique inerte, les acides humiques contenus dans la tourbe interviennent considérablement pour modifier l'absorption des solutions.

CHAPITRE VI

PASSAGE A L'AUTOCLAVE

Pour terminer ce chapitre et avant de passer aux essais de cultures microbiennes, nous avons essayé l'effet du passage à l'autoclave sur les échantillons de tourbe et nous avons mesuré la fixation d'eau par l'effet de la température et de la pression, sur la tourbe brute « sèche » et sur la tourbe imbibée d'eau à froid ; nous avons aussi noté l'aspect du produit après l'aseptie.

Pour cela, l'échantillon a été pesé (colonne 2 du tableau 12) avant la stérilisation puis après ; on a donc le poids d'eau fixée (colonne 5). On voit que ces chiffres suivent exactement ceux de la fixation d'eau à froid avec une certaine augmentation qui est de l'ordre de 10 à 30%. Il ne semble donc pas que les acides humiques soient plus sensibles à la vapeur d'eau sous pression à tel état qu'à tel autre.

La dernière colonne du tableau 18 qui représente la fixation de l'eau en deux temps : à froid d'abord, puis à 100°, ne révèle non plus rien de remarquable.

On lira également l'état de la matière qui avant 1 m. 50 de profondeur devient molle et après 1 m. 50 reste dure. Pour faire des objets moulés ou adaptés par pression, il serait bon de s'adresser à des tourbes de surface et de les plastifier par passage préalable à l'autoclave, puis dessication ultérieure.

Nous avons porté sur la jambe pendant une semaine un carré de tourbe tenu humide. Au bout de plusieurs jours, nous avons perçu une légère démangeaison et la peau est, peu à peu, devenue plus blanche, ce que nous attribuons simplement à l'humidité et au défaut local d'aération. Il semble donc que les acides humiques sur la peau saine n'aient qu'un effet d'irritation extrêmement petit.

Tourbe sèche

Prise d'eau après passage à l'autoclave

Profondeur	Poids en gr.	Tare à sec	Tare à 100°	Poids d'eau	Poids d'eau par gr. en gr.	Etat de l'échantillon
0 m. 20	4.250	17.190	1.700	15.490	4	très molle
0 m. 40	4.400	15.850	0.380	15.470	3.5	molle
0 m. 75	6.050	17.150	3.900	13.250	2.2	peu molle
1 m. 50	6.200	10.405	0.300	10.150	1.6	dure
2 m. 50	0.775	14.5	5.350	9.150	0.93	très dure

Tourbe imbibée au préalable

Prise d'eau après passage à l'autoclave

Profondeur	Poids en gr.	Tare à sec	Tare à 100°	Poids d'eau	Poids d'eau par gr. en gr.	Etat de l'échantillon
0 m. 20	6.650	2.865	1.700	1.165	0.175	très molle
0 m. 40	3.360	8.580	6.590	1.990	0.590	molle
0 m. 75	2.170	3.075	2.250	0.825	0.380	un peu mol.
1 m.	2.150	5.725	5.200	0.525	0.244	dure
2 m. 50	4.600	3.550	3.070	0.480	0.104	très dure
4 m.	5.050	8.450	8.100	0.440	0.087	très dure

Tableau 12

SIXIEME PARTIE

ÉTUDE BACTÉRIOLOGIQUE

La question de l'emploi de la tourbe et des sphaignes qui la produisent, comme matière première pour des objets de pansements n'est pas nouvelle. Plusieurs industriels ont employé les fibres de la tourbe soit comme protecteur, soit comme calorifuge et même pour des enveloppements. Comme l'imbibition de la tourbe par l'eau permet, comme nous l'avons vu dans l'étude précédente, la fixation en place d'une quantité importante de liquide de l'ordre de 3 ou 4 grammes par gramme de tourbe, on conçoit qu'il soit possible d'employer cette substance soit comme support de solutions pharmaceutiques, soit comme absorbant de sérosités.

Il était utile de se rendre compte de l'importance de l'humification dans ce phénomène de l'imbibition et le chapitre précédent nous montre que les tourbes d'origine profonde qui sont dures et absorbent peu, riches au contraire en acides humiques beaucoup plus évolués se prêteraient mal à ces opérations. La tourbe de surface au contraire, et pour des profondeurs allant de 0 m. 20 à 1 m. 50, laisse prévoir une plus facile adaptation de masses de tourbe imbibées d'eau par passage à l'autoclave, rendues ainsi spongieuses et malléables, moulées dans une forme convenable et pouvant servir de support à des enveloppements humides semi-rigides. On trouvera peut-être dans cette technique des avantages sur l'emploi de masses de coton toujours molles et difficiles à maintenir en place sans compression et sans ligatures, alors que des

moulages de tourbe comprimée permettraient à la fois l'entretien de l'état humide en même temps qu'elles pourraient constituer un support semi-rigide sans compression ni ligature.

Il était important en se plaçant ainsi au point de vue d'emplois pharmaceutiques de se rendre compte du comportement de la tourbe vis à vis des milieux microbiens. On sait qu'en elle-même la tourbe ne constitue pas un milieu de culture propre au développement des bactéries ; il était bon cependant de préciser par des essais systématiques cette inaptitude à la prolifération microbienne.

Le milieu de culture devant être faiblement alcalin, nous avons utilisé les solutions alcalines extraites de masses de tourbe, comme il a été dit à la page 24. Nous avons utilisé des solutions d'humates de soude à 6 0/00 et à 10 0/00 extraites de la tourbe de profondeur de 1 mètre, 1 m. 50, 2 m. 50, 4 mètres ; ces extraits, préalablement neutralisés tout en leur laissant une légère alcalinité, ont été ensuite stérilisés pendant 20 minutes à l'autoclave à 115°.

Le liquide d'extraction a été employé sous trois états : légèrement alcalin, neutre et légèrement acide. La stérilisation a été faite dans de petits ballons conservés, comme il est d'usage, bouchés par un tampon de coton. Le liquide a été versé au fond de boîtes de Pétri et le milieu ensemencé avec les souches bactériennes suivantes :

Staphylocoque.
Bacille pyocyanique.
Colibacile.l
Bacille typhique.
Bacille dyphtérique.

Nous avons examiné ces cultures après un séjour de 24 heures à l'étuve à 37°, nous avons examiné tous ces milieux directement sous le microscope, puis après fixation et coloration selon les techniques classiques.

L'observation directe n'a rien décelé ; l'examen des préparations obtenues par coloration au Gram, nous a démontré la présence de la plupart de ces microbes mais *sans qu'ils se soient développés.* Le résultat est le même après un séjour de 48 heures et même de cinq jours à l'étuve.

Nous pouvons donc conclure que les solutions extraites de la tourbe ne constituent pas un milieu propice au développement des microbes.

Nous avons repris l'expérience sur des solutions extractives non stérilisées au préalable. Après des séjours de 24 heures, 48 heures et cinq jours à l'étuve, nous avons constaté qu'aucun développement ne s'est produit.

Nous nous sommes préoccupés ensuite de savoir si les humates extraits de la tourbe pouvaient, par addition préalable de bouillon, permettre des développements microbiens.

Nous avons utilisé les mêmes solutions alcalines stérilisés à 115° pendant 20 minutes. A 10 cc de bouillon glucosé (voir formule page 19), nous avons ajouté 3 cc de chacune des solutions. Le mélange a été ensemencé avec du staphylocoque et du streptocoque ; après un séjour de 24 heures à l'étuve, les cultures se sont développées normalement.

Nous avons répété l'expérience en mettant des quantités croissantes de solution d'humates dans les préparations suivantes :

Bouillon de culture	Solution
10 cc	4 cc
10 cc	6 cc
10 cc	8 cc
10 cc	10 cc

Les cultures ont possé normalement, quelle que soit la quantité d'humates ajoutés. Nous arrivons donc à cette conclusion que si les humates ne constituent pas un milieu apte à la prolifération microbienne, elles ne s'opposent pas cependant à cette prolifération quand les microbes peuvent trouver sur place un milieu propre à leur développement, donc les humates *ne sont pas des antiseptiques.*

Nous avons employé des cultures microbiennes dans les bouillons précédents, cultures en plein développement au bout de 24 heures. Nous avons alors ajouté des solutions d'humates, les cultures sont restées intactes, la tourbe n'a pas provoqué de lyse microbienne.

Essais sur la tourbe elle-même.

Nous choisissons des plaques de tourbe assez homogènes prises dans les sept espèces d'échantillons que nous possédons des diverses profobdeurs. Nous avons découpé des lames aussi minces que possible de quelques millimètres d'épaisseur ; pour

obtenir ces lames, nous avons usé les plaques de tourbe avec une lime pour obtenir des surfaces d'environ 10 cm². Nous les avons disposées dans les boîtes de Pétri. Nous les avons mouillées avec de l'eau distillée stérilisée et nous avons ajouté quelques gouttes de bouillon de culture microbienne ; introduit à l'étuve comme d'usage, aucun échantillon n'a manifesté de développement microbien.

D'autres lames de tourbe, après stérilisation à l'autoclave à 115° ont été imbibées avec le bouillon de culture sur la tourbe elle-même. *Nous n'avons observé aucun développement de microbes.*

Nous constatons une différence très grande d'avec les solutions des humates : nous avons vu qu'en présence des humates le développement microbien n'est pas arrêté, au contraire, la tourbe prise dans son état naturel, stérilisée, et imbibée du même bouillon glucosé, *n'a pas permis le développement microbien.* Après un séjour de dix jours à l'air libre, nous avons observé un abondant développement de champignons de la nature des Aspergilus.

La tourbe prise à l'état naturel, semble donc s'opposer au développement microbien mais au bout d'un temps assez long laisse se développer des champignons qui trouvent à se nourrir dans le milieu du bouillon glucosé avec lequel nous avons imbibé les lames de tourbe au préalable.

Si les lames de tourbe sont simplement mouillées avec de l'eau, nous n'observons aucun développement de champignons.

Il résulte de cette expérience que les humates alcalins extraits de la tourbe et la tourbe elle-même constituent un milieu impropre au développement microbien. La tourbe, elle-même, imbibée de bouillon de culture comparable à des sérosités n'a pas laissé les microbes proliférer ; simplement au bout d'un temps long (dix jours), nous avons observé un développement de champignons. Il semble donc jusqu'à plus ample informé que la tourbe pourra très bien se prêter à la fabrication de chappes semi-rigides, destinées à recevoir des solutions pharmaceutiques médicamenteuses et à maintenir un certain état d'humidité.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Parmi les nombreux travaux sur la tourbe, le nôterer se place dans la catégorie physico-chimique.

Nous avons identifié l'origine et la date probable des gisements de tourbe qui nous ont fourni les échantillons en provenance de la région auvergnate de Besse-en-Chandesse. La technique d'identification et de dénombrement des grains de pollen nous a permis de situer l'âge de ces gisements entre 4000 et 7000 ans.

Nous avons ensuite résumé et analysé divers travaux sur l'origine et la nature de la tourbe. La partie physico-chimique débute par l'exposé des recherches d'auteurs russes sur la détermination du coefficient acido-alcalin exprimant un rapport entre les fonctions acides et basiques des acides humiques.

Nous avons entrepris l'extraction des acides humiques par la soude à divers degrés de concentration et nous exprimons le taux d'extraction en fonctions de la concentration de la soude et en fonctions de la profondeur. Ces dernières mesures nous montrent que quelque chose de nouveau se produit à partir de la profondeur de 1 m. 50. Ce fait s'accorde avec l'opinion des auteurs et permet de penser qu'à une phase bactérienne de transformation, succède une phase chimique à partir de 1 m. 50 de profondeur environ.

Les humates alcalins que nous avons extraits nous ont servis :

1° A mesurer leur pK selon leur profondeur par la méthode de saturation ; on observe d'importantes variations.

2° A étudier dans la partie bactériologique l'influcence de ces humates sur les développements microbiens.

Dans le but de rechercher quelques applications pharmaceutiques des tourbes nous avons évalué leurs qualités en ce qui concerne l'imbibition par l'eau, des solutions, des sérums,

du sang. Nous avons observé la malléabilité des produits par imbibition, soit à froid, soit surtout à l'autocalve. Nous avons comme pour les humates, étudié l'influence de la tourbe sur les développements microbiens.

Il résulte de nos recherches que l'imbibition, très variable pour l'eau et le sang, change peu pour les sérums selon la profondeur. La fixation des liquides est de l'ordre de 2 à 4 gr. par centimètre cube de tourbe pour des profondeurs inférieures à 1 m. 50.

De l'étude bactériologique, il résulte que sans posséder de pouvoir antiseptique propre, la tourbe constitue un milieu impropre au développement microbien, mais propre à celui des moisissures quand le milieu est imprégné de solution nutritive pour elles.

Nous concluons à la possibilité de l'emploi de tourbes moulées pour des enveloppements humides sans ligatures ni compressions.

BIBLIOGRAPHIE

1. Adova et Smorodinzcew : La modification artificielle de la réaction artificielle des eaux dans la lutte avec les larves d'Ancophèles et sur la capacité absorbante de la tourbe. *Bull. de Chim. Bio.* Tome XII, 1930, p. 231.
2. I.-B.-M. Bielawski : Les tourbières et la tourbe, Clermont-Ferrand, 1892, 194 p.
3. Ch. Bertrand : Description d'un échantillon de charbon papyracée ou papierkohle, trouvé à Prisches en 1859. (Etude spéciale sur les états de conservation des restes végétaux qui forment ce papierkohle). *Ann. Soc. Géol. Nouv.*, Lille, T. 28, 1899, p. 171-247.
4. Ch. Bruyant : Les tourbières du Massif Mont-Dorien. *Ann. Biologie Lacustre*, t. 1913, p. 339-391, 14 fig., 1 carte.
5. R. Chodat : La Biologie des plantes. Les plantes aquatiques. *Les sagues*, 1917, p. 207, 230, 13 fig., pl. 12-13.
6. P. Chouard : Documents cartographiques sur les tourbières actuelles et préhistoriques de France. *Comptes rendus du Congrès International de Géographie*, Paris, 1931, tome II, fasc. 2, p. 771-787, 1 table ; 4 cartes hors textes, pl. 4-5-6-7.
7. M. Denis, G. Erdtman, F. Firbas : Premières analyses polliniques effectuées dans les tourbières auvergnates. *Archives de Botanique*. Tome I, Caen 1927, p. 201-216, 5 diagrammes.
8. W.-D. Dokturousky und W. Kundryaschow : Schlusel zur Bestimmung der Baumpollen im Torf, *Mitteil. d. Liss. exper. Torfinstituts*, 5, Moskou, 1923, p. 180-183, 4 pl.
9. G. Dubois : L'analyse pollinique des tourbes et son application à l'étude du quaternaire et de la préhistoire. *L'Anthropologie*, 1932, tome 42, p. 269-289, 2 fig., 1 tabl.
10. G. Dubois : Les modifications postglacières de la silve Européenne, d'après les résultats des analyses polliniques des tourbes. *Annales de Géographie*, 1932, n° 232, p. 339-350, 2 fig.
11. G. Dubois : L'analyse pollinique et son application à l'étude du peuplement forestier des montagnes de l'Europe Occidentale. *Revue de Géographie Alpine*, Grenoble, 1939, vol. 27, p. 591-624.
12. G. Erdtman : Notes on pollen statistics, *Svensk Botoanisk Tidskrift*, 1927, 1927, Bq. 21, K. 1 Exkursioner in Auvergne, p. 88-91, 1 diagramKI.
13. G. Erdtman : Pollen analytische Untersuchungess Von Torfnooren und marinen Ledimenten in Sudwest Lchweden. *Archiv for Botan.* Stockholm, Bd. 17, n° 10, 1921, 173 p., 10 pl., 27 diagr.

14. F. Firbas : Uber die waldgeschichte der Lud-Sevennen und uber die Bedeutung der Einwanderungszeit fur die nacheiszeitliche walden turchlung der Auvergne, planta. *Archiv. fur wissenschaftliche Botanick*, 1931, Bd 13, 44, p. 643-664, 3 fig., 4 diagrammes.
15. Fuschs *Kol Zeit.* T. 49, p. 47, 1929.
16. J. Fruh et C. Schroter : Die Moore Der Schiveiz, Berne, 1904, 751 pages, 42 fig., 4 pl., 1 caert.
17. J. Gourc : La méthode pollen analytique et son application à l'étude des temps post-galciares. *Revue de Géographie Régionale*, Lyon, 1936, p. 63-81, 1 tableau, 2 diagrammes.
18. B.-F. Haanel : Renseignements sur la tourbe, 1924, 48 p.
19. B.-F. Haanel : Final Report of the peat committée, 1925, p. 298, 46 fig., 58 pl.
20. O. Harnisch : Die Biologie der Moore Die Binnengewasser, Bd. VIII, 1929, 146 p., 30 fig., 5 pl., 1 tableau.
21. P. Hatt : Contribution à l'analyse pollinique des tourbières du Nord-Est de la France. *Bulletin de service de la carte géographique d'Alsace et de Lorraine*, 1937. T. IV, 79 p., 68 fig., 1 tableau.
22. Kawamura : B. ch. F.T. 30, p. 1364, 1926.
23. G. Lemée : Recherches sur l'évolution forestière post-glaciaire en Auvergne. Analyse pollinique dans la partie méridionale des Monts-Dore. *Revue Sciences Naturelles d'Auvergne*, 1939, nouvelle série, vol. 5, fasc. 1-2, p. 37-61, 8 diagrammes.
24. W. Matjuschenko : Schlussel Zur Bestimmung der in den Mooren vorkommenten carexarten, *Metteil. d. wess-exper Torfinstituts*, 5 Morekou, 1923, p. 183-193, 1 pl.
25. L.-C. Maillard : Matières protéiques et Matières humiques, Paris, 1913, 423 p.
26. Marensson : *D. chem. g.* T. 58, p. 369, 1925.
27. L. von Post : Stratigraphische Studien uber einige Torfmoore in Karke Geol., Foren, Stockholm. Forh, Bd., 31, 1909, p. 629-706, 14 fig., pl. 23-24.
28. L. von Post : Urdee de sydsvenska skogarnas regionala historia under post-arktisk tid. *Geol. Fom.* Stockholm Forh, Bd., 46, 1924, p. 93-128, 9 fig., pl. 2-4.
29. B. Renault : Sur la contribution de la tourbe. *C.R. Ai. Sc.*, t. 127, 1938, p. 825-828.
30. B. Renault : Note sur les tourbes. *Bull. Mus. Hist. Nat.*, Paris, t. 5, 1899, p. 50-57, 6 fig.
31. H. Schrader Brumistoff : *Chemie.* T. 3, p. 161, 1922.
32. Stadnikoff et Korscheff : *Koll zeint.* T. 47, p. 136, 1929.
33. Thazsen, Baker et Bunker : *Bioch. Journ.* T. 20, p. 210, 1926.
34. Thiessenn en Fugelder : Ind. and Eng. Chem. T. 22, p. 1131, 1930.
35. Ch. van Eeche : Exploitation industrielle de la tourbe, Paris, 1918, 370 p., 168 fig.
36. Voicu et Lungulescu : *Bull. de Chem. Rom.* T. 12, p. 82, 1930.
37. S. Wosnessansky et Zinn. *J. Chem. Gene. Russe.* T. 2, p. 491.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

PREMIERE PARTIE

ETUDE BOTANIQUE 12
Chapitre I. — Technique de la méthode 13
Chapitre II. — Détail des expériences 15
RÉSULTATS 19

DEUXIEME PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR LA TOURBE 22
Chapitre I. — Comp. physico-chimique de la tourbe 22
Chapitre II. — Etudes récentes 26

TROISIEME PARTIE

PARTIE PHYSICO CHIMIQUE 32
PH DE LA TOURBE DE SPHAIGNES 33
MESURE DE PH 34

QUATRIEME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE DES HUMATES 35
Chapitre I. — Extraction des humates, méthodes 36
Chapitre II. — Dosage des acides humiques 39
Chapitre III. — Taux d'extraction, courbe 44
Chapitre IV. — Technique de mesure de Pk 50
Chapitre V. — Courbes, valeur de Pk 56

CINQUIEME PARTIE

ETUDE DE L'IMBIBITION 61
Chapitre I. — Imbibition par l'eau distillée 64
Chapitre II. — Imbibition par des solutions 65
Chapitre III. — Imbibition par le sang et le sérum sanguin. 67
Chapitre IV. — Passage à l'autoclave 71

SIXIEME PARTIE

ETUDE BACTÉRIOLOGIQUE 73

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 77

Vu, Clermont-Ferrand, le 14 Août 1940

Le Président du Jury :

Ch. LAPP

Vu et approuvé, Clermont-Fd, le 16 Août 1940

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :

A. SARTORY

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 17 Août 1940

Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,

Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.